كيمياء وتكنولوجيا المتفجرات

الجزء الثانـي

خواصها . طرق تصنيعها . استعمالاتـها

من إعداد الكيميائـي

طارق إسماعيل كاخيا

رئيس الجمعـية الكيميائـية السوريـة

. نيترامينات أليفاتية أخرى :	
آ . ثنائي نيترو ثنائي ميثيل أوكساميد (MNO)	
ب . ثنائي نيترو ثنائي إيثيل أوكساميد	
ج . ثنائي نيترو ثنائي ميثيل سلفاميد	
د . نيترو ثنائي إيثانول أمين ثنائي نيترات (DINA)	
هـ . ثنائي نيترو ثنائي . (بيتا هيدروكسي إيثيل) . أوكساميد ثنائي نيترات (NENO)	
و . ثنائي نيترو ثنائي ميثيل ثنائي أميد ثنائي نترات الطرطير .	
ز . ثنائي نيترو . (بيتا هيدروكسي إيثيل) . سلفاميد ثنائي النترات .	
الفصل الثالث : النيترامينات العطرية :	
. التتريل :	
آ . نيترة ثنائي ميثيل أنيلين	
ب . نيترة ثنائي نيترو ميثيل أنيلين	
ج . حقائق عامة حول تحضير التتريل	
د . الخواص الفيزيائية للتتريل	
هـ . الخواص الكيميائية للتتريل	
و . الخواص المتفجرة للتتريل	
ز . سمّية التتريل	
ح . صناعة التتريل	
ط . التتريل المتجانس واللامتجانس لمتعدد لحلقات	
ي . استيرات النيترو أمينة لحمض النيتريك	

ك . نيترو امينو نيترو فينولات	
ل . مركبات نبترو أمينو آزوكسي	
م . أزرق نيترو الميثيلين	
الفصل الرابع : النيترو أمينات الحلقية الهيترو Hetero	
. السيكلونيت :	
آ . الخواص الفيزيائية للسيكلونيت	
ب . الخواص الكيميائية للسيكلونيت	
ج . الخواص المتفجرة للسيكلونيت	
د . سمّية السيكلونيت	
. صناعة السيكلونيت	
1 . تأثير حمض النيتريك على الهكسامين	
2 . تحضير السيكلونيت من الهكسامين وحمض النيتريك ونترات الأمونيوم	
3 . تحضير السيكلونيتمن حمض السلفاميك والفورمالدهيد وحمض النيتريك	
4 . تحضير السيكلونيت من حمض بارا فورمالدهيد ونترات الأمونيوم وبلا ماء حمض الخل	
5 . تحضير السيكلونيت من الهكسامين ثنائي النيترات نترات الأمونيوم	
. نظرية تشكل السيكلونيت بالطريقتين 4 و 5	
. الأوكتاجين	
. الهومو سيكلونيت Homo Cyclonite	
. مشتقات النيترو للميلامين	

. ثنائي نيترو ديازو أكسيد (ثنائي نيترو ثنائي آزو فينول)	
. مشتقات الأمينو جوانيدين	
آ . التترازين	
ب . نيتروزو جوانيدين	
. أملاح السياناميد	
. أملاح النيترو سياناميد	
. أملاح النيترو فينول :	
آ . بكرات الرصاص	
ب . ستيفنات الرصاص	
ج . ستيفنات أخرى	
د . ثنائي نيترو ريسورسينات الرصاص	
. أملاح النيتروزو فينول	
. أملاح النيترامين	
. أملاح النيترامين المشابه (نيترو هيدروكسيل أمين)	
. أملاح حمض الميتازونيك	
. أملاح خ\حمض الأوكساليك	
. البيروكسيدات	
. الأستيلين وأملاحه (الأستيليدات)	
آ . أستيليد النحاس	
ب . أستيليد الفضة	
. صواعق مفجرة أخرى	
آ . سلفيد النيتروجين	
ب . سيلينيد النيتروجين	

ج . أملاح حمض الثيو سيانيك	
د . الأملاح المركبة	
. تركيب الصواعق	
. تحضير المكونات الأولية	
. تركيب لأجل المتفجرات	
الباب الثالث : المتفجرات المركبة (المزائج)	
الفصل الأول : المتفجرات العالية	
. المتفجرات المصهورة	
. مزائج مركبات النيترو	
. المزائج مع نترات الأمونيوم	
. صناعة و Selection المتفجرات و Pusible	

الباب الأول

نترامينات

الفصل الأول

معلومات عامة

إن نترامينات هي المواد الحاوية على مجموعة نترو مرتبطة أو متصلة بذرة نتروجين $> N - NO_2$. وبشكل عام فإن نترامينات يمكن أن تعتبر مشتقات لأبسط نترامين غير عضوي . NH_2NO_2 . وإذا استبدلت ذرة هيدروجين واحدة بمجموعة ألكيل أو أريل فإن المادة الناتجة هي نترامين الأولية وإذا استبدلت ذرتا هيدروجين فإن المادة المتشكلة هي نترامينات الثانوية .

$R(H)N-NO_2$ $R(R_1)N-NO_2$

نترامينات الأولية **نترامينات الثانوية**

كما تتضمن مركبات نتراميدات الأولية والثانوية التي تختلف عن نترامينات المعروفة من حيث أن واحدة من المجموعات (R) يكون الألكيل أو السلفونيك .

التركيب والميزات الكيماوية لنترامينات :

إن وجود رابطة في نترامينات لتربط ذرة النتروجين لمجموعة النترو مع ذرة النتروجين لمجموعة أمينو قد تم إثباته والبرهنة عليه بواسطة تشكل مشتقات هيدرازين وذلك عن طريق اختزال وأكسدة نترامينات . تعطي نترامينات الثانوية مردوداً عالياً بشكل خاص من مشتقات هيدرازين . وهناك العديد من المركبات المماثلة لنترامينات الأولية والتي تعطي كذلك مشتقات هيدرازين عندما تختزل . وهذه المركبات هي مشتقات نيتروزو هيدروكسيل الأمين .

$R-N(NO)-OH$

وقد تم استنتاج هذه البنية والتركيب من طرق تحضيرها حيث نحصل على نيتروزو هيدروكسيل أمين بواسطة النترزة . كما أن الميزات الفيزيائية لنترامينات الأولية تختلف بشكل كامل عن ميزات نيتروزو هيدروكسيل الأمين حيث يختلف فينيل نيترامين $C_6H_5NHNO_2$ مثلاً عن فينيل نيتروزو هيدروكسيل أمين .

C_6H_5NOH
|
NO

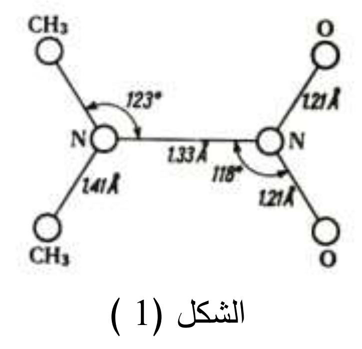
إن Traube آيـزو نيتـرو أمينــات والتـي سوف نـأتي علـى ذكرها لاحقاً هي نيتروزو هيدروكسيل أمين . يتم البرهنة على وجود رابطة N–N في نترامينات الأولية من خلال حقيقة كون أن هذه المواد يمكن الحصول عليها بواسطة أكسدة مركبات ديأزو . والبرهان الإضافي حول أن نترامينات تحتوي على مجموعة نيترو وليس مجموعة نتريت وبالتالي يكون لها بنية وتركيب مختلف عن بنية R – N - ONO هو أن نترامينات تكون مقاومة بشكل نسبي للقلوي بينما تكون أستيرات النيتروز غير مستقرة وبشكل عالي .

إن هذه الاستنتاجات حول بنية وتركيب نترامينات تعتمد على ميزاتها الكيماوية ، ويمكن إثباتها وتأكيدها بواسطة تحليل أشعة -X للنيترامينات البسيطة : ثاني ايثيل نيترامين , وإيثيلين ثاني نيترامين

وقـد أكـد كـل مـن Costain و COX و Llewelly و Whitmore بـأن المجموعة التالية هي مجموعة قطبية :

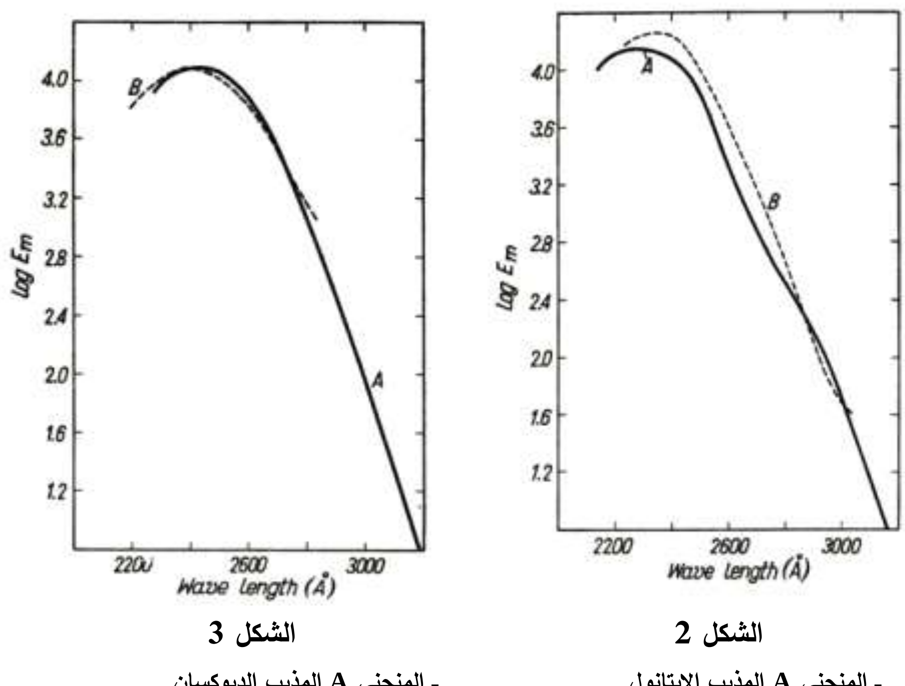
```
C \            O
   N — N /
H /        \ O
```

ويوضح الشكل (1) زوايا الرابطة والمسافات ما بين الذرات . وهكذا وبشكل مبدئي تكون الأبعاد لمجموعة النيترو في كل من مركبات النيترو العطرية نطاقاً يقع بين 225 و 240 μ .



الشكل (1)

وقد أعطى R.N.Jones و Thorn المنحنيات الامتصاصية المماثلة التالية للنيترامينات : الأولية – إيثيلين ثاني نيترامين ، الشكل (2) والثانويـة – 5،2 ثاني نيترو –5،2 ديأزاهكسان (Thorn و R.N.Jones) كما فـي الشكل (3) . كما قـام كـل مـن Baly و Desch و Franchimont و Backer وSchroeder وغيرهم بفحص واختبار هذه المركبات .



الشكل 3

ـ المنحني A المذيب الديوكسان

.... المنحني B المذيب 0.2هيدروكسيد الصوديوم

الشكل 2

ـ المنحني A المذيب الإيتانول

.... المنحني B المذيب 0.2هيدروكسيد الصوديوم

إن الطيف الامتصاصي للأشعة البنفسجية لـ 60 مركب من مركبات نيترامينات قد تفحصه R.N.Jones و Thoern الذي أسس قاعدة هامة عن معامل إخماد نيترامينات . وحسب هذه القاعدة ، فإن المركبات التي تحتوي على مجموعة نيترامين أولية واحدة قد أظهرت معاملاً خاصاً بالإخماد في الحد الأعظمي لمنحني الامتصاص ε_{max} مساوياً لـ7000 تقريباً . وإذا حوى الجزيء على مجموعات نيترامينات أولية n فإن ε_{max} يزداد بنسبة عدد مجموعات نيترامينات أي : $\varepsilon_{max} = 7000n$. وهذه القاعدة الاختبارية مساوية بالنسبة للقيم (n) التي تتراوح من 1 إلى 3 .

وبالنسبة لنيترامينات الثانوية يبلغ $\varepsilon_{max} = 5500$. وإذا كان عدد مجموعات نيترامين الثانوية هو n فإن $\varepsilon_{max} = 5500n$. وهذه القاعدة سارية المفعول على القيم (n) المتراوحة ما بين 1 و 4 وإذا جرى تواجد نيترامينات الثانوية والأولية في الجزيء ، فإن ε_{max} يكون بحساب مجموع مضاعفات 7000 و 5500 . كما يظهر الطيف مادون الأحمر لنيترامينات نفس الذبذبات التي تظهرها مركبات النيترو لـ Lieber ، Levering ، Patlerson ، Salyamon و Yarosalavskii ، Salyamon و Bobovich و bellamy .

وبالاعتماد على النتائج التي توصل إليها هؤلاء العلماء ، يؤكد Bellamy أن مجموعة النيترو في نيترامينات الذبذبات الاهتزازية التالية : لا متماثلة : 1587 – 1530 سم$^{-1}$. ومتماثلة 1292 – 1260 سم$^{-1}$.

وبالنسبة لـBellamy فإن هذه القيم يمكن اعتبارها معدلاً واحداً لكل نيترامينات وذلك ماعدا نيترو غواندين والذي كما بينت أبحاث Liber وأتباعه وكذلك Kumler له تردد عالي جداً ذو اهتزاز غير متماثل , وبكلمات أخرى تردد يتراوح ما بين 1655 – 1620 سم$^{-1}$.

وهناك انحراف مماثل تظهره نيترو اليوريا . وهذا الانحراف يسببه وجود صيغ متماثلة التركيب والتفاعلات الكيماوية .

لا تظهر نيترامينات أي ميزات قاعدية بينما يكون في الواقع لنيترامينات الأولية خواص حمضية مميزة ويمكن أن تشكل أملاحاً مع القلويات . وقد تكون نيترأميدات حمضية أكثر من حموض كربوكسيلية مثل نيترو يورثان الذي يعتبر حمضاً أقوى من حمض الفورميك .

وتتفاعل الأمينات الأولية بشكل بطيء مع الأمونيا في وسط البنزين لتشكل أملاح الأمونيوم . وبالتالي فإن Hantsch . يفترض أن نيترامينات الأولية (I) مثل نيترو بارافين الأولية والثانوية هي حموض مزيفة (II) لها aci – form .

$$\text{(I)}\quad R-NH-N(\rightarrow O)=O \rightleftharpoons R-N=N(\rightarrow O)-OH \quad \text{(II)}$$

وعادة ما يتم قبول وجهة النظر هذه ، والتي لا تعتمد على الدلائل والبراهين الاختبارية بل على الحجج التي يقدمها Hantzsch . وقد وجد Euler أن نسبة ومعدل تشكل ملح الأمونيوم تكون منخفضة وهذا ما يعتقده كذلك Hantzsch . ولم يُكشف عن وجود aci – form حتى تم الحصول على مشتقات O – الألكيل مثل : O – ميثيل – ميثيل نيترامين (III) .

$$CH_3-N=N(\rightarrow O)-OCH_3 \quad \text{(III)}$$

المتساوي الأجزاء مع ثاني ميثيل نيترامين (Gillibrand و Lamberton) .

وعندها تم إثبات أن المركب (III) له فعلياً الصيغة المذكورة وذلك من خلال حقيقة أن عند الحلمهة بـ 40 ٪ من حمض الكبريت يتشكل جزيئين من كحول الميثيل .

$$CH_3-N=N(\rightarrow O)-OCH_3 \xrightarrow{+OH,\ +H} N_2O + 2CH_3OH$$

وإن واحدة من ميزات نيترامين هي السهولة التي تتفكك فيها في حمض الكبريت . بينما تخضع نيترامينات الأولية للتفكك بسهولة متميزة حيث يتشكل الكحول وينبعث N_2O عند الغليان في 2 ٪ من حمض الكبريت (Backer , Van Etp) .

$$R.NH.NO_2 \longrightarrow R.OH + NO_2$$

إن الأمينات الثانوية تكون أكثر استقرارية ونادراً ما يحدث التفكك حتى تستخدم نسبة 40 ٪ أو أكثر من حمض الكبريت في درجة الحرارة 100°م .

يفكك حمض النيتريك المركز بعض نيترامينات الأولية ، فمثلاً يتفكك ميثيل نيترامين بواسطة حمض النيتريك اللامائي حتى وإن كانت درجة الحرارة دون ∴° م ليشكل نيترات الميثيل و N_2O (Franchimont) .

تحدث عملية إعادة ترتيب لنيترامينات العطرية الثانوية والأولية في الوسط الحمضي مع تشكل مشتقات الأنيلين .

NO2, N, CH3, NO2, NO2 → NHCH3, O2N, NO2, NO2

ويقترح كل من Hughes و Ingold التوضيح التالي لإعادة الترتيب :

R, N, N+, O-, O —H+→ R, N+, H, N+, O-, O →

R, N+, H, O, N=O → R, N, H, O-, N+, O, H → NHR, N+, O-, O + H+

إن إعادة الترتيب هذه سوف تكون ذات فائدة ومغزى في مجال صناعة التتريل وسوف نوضح هذا الأمر لاحقاً عندما نناقش أمر إنتاج هذه المادة .

تخضع معظم نيترامينات العطرية – الأليفاتية لعملية إزالة النيترة عند تسخين مع الفينول وخاصة بوجود حمض الكبريت . ويخضع الـ Tetryl على سبيل المثال للتفاعلات التالية :

$$C_6H_2(NO_2)_3N(NO_2)CH_3 \xrightarrow[\text{فينول}]{H_2SO_4} C_6H_2(NO_2)_3NHCH_3$$

تعطي نيترامينات المذابة في حمض الكبريت المركز لوناً أزرقاً بالكاشف ثاني فينل الأمين . ومع نيترامين الأولي قد يتعزز انفصال حمض النيتريك بحمض الكبريت وهذا يؤدي إلى تفكك شامل وكامل للمادة . وسوف نناقش هذا الأمر بالتفصيل عند دراسة نيترو غواندين . وحتى هذا الوقت لا يوجد دليل كافي حول أن وجود الأمينات الثانوية تفقد حمض النيتريك بحمض الكبريت الذي سوف يكون مسؤولاً وقادراً على نيترة الفينول . كما أن الهجوم بواسطة حمض الكبريت المركز يقلل ويضعف من الترابط بين ذرات النيتروجين ، مما يؤدي إلى طرد وإخراج أيون النيترونيوم NO_2^+ والذي يعتبر عامل نيترة .

إن معظم نيترامينات هي مواد مقاومة للقلويات . وبعض الامينات الأولية مثل الأمينات الأليفاتية البسيطة لا تكون قابلة للتفكك حتى وإن تعرضت لتأثير 20٪ من محلول مغلي من هيدروكسيد البوتاسيوم (Van Erp) . ومن جهة أخرى فقد وجد Hantzsch و Metcalf أن حمض N – نيترامينو أستيك يتفكك بواسطة هيدروكسيد الصوديوم وبالنسبة لـ Barrott و Gillibrand فإن معظم الأمينات

الأولية تخضع للتفكك عند معالجتها بمحلول حاوي على 0.8 – 8٪ من NaOH وفي درجة حرارة 95°م . يستمر التفاعل حسب الصيغة التالية :

$$RR^1CH-NHNO_2 \longrightarrow RR_1C-O + N_2 + H_2O$$

إن تركيز القلوي اللازم يعتمد على نسب الجذور R و R_1 . فكما كانت الجذور حساسة للتركيز الإلكتروني وكلما كانت نيترامينات حمضية كلما كانت طريقة ومنهج التفاعل أسهل . تتفكك نيترامينات الثانوية بواسطة محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم كما أن شروط وظروف التفاعل بما في ذلك تراكيز محاليل NaOH تختلف باختلاف المادة , فقد وجد Van Erp و Franchimont أن التفاعل يستمر بواسطة الآلية التالية :

$$RN(NO_2)CH_2.R_1 \longrightarrow R-N=CH-R^1 + HNO_3$$

$$R-N=CH-R^1 \xrightarrow{H_2O} RNH_2 + R^1CHO$$

تتشكل منتجات متعددة عند اختزال نيترامينات وذلك بالاعتماد على شروط وظروف التفاعل . كما أن الاختزال الشديد قد يشتمل على تمزق الرابطة N–N مع تشكل الأمين والأمونيا . كذلك تعطي عوامل الاختزال اللطيفة (المعتدلة) منتجات مختلفة بما في ذلك مشتقات هيدرازين مثل :

$$RR_1N-NO_2 \longrightarrow RR_1N-NH_2$$

إن مثل هذا الاختزال قد يحدث بشكل كمي وبالتالي قد يستفاد منه من أجل أغراض تحليلية . وبالنسبة لـCope , Barab ، Schulz ، Tiemann ($FeCl_2$+HCl) أو Lunge ($Hg+H_2SO_4$) فإن هذه الأغراض هي الأكثر ملاءمة لهذا الغرض وفي كلتا الحالتين يستمر التفاعل حسب التالي :

$$>N-NO_2 \longrightarrow >NH + NO$$

إن تفاعل نيترامينات العطرية الأولية مع حمض النيتروز يكون نوعياً ويؤدي إلى تشكل نيترات ديأزونيوم Bamberger . وبالنسبة Stevens فإن هذا التفاعل هو نوع من الاختزال ويمكن تمثيله حسب التالي :

$$ArNH-NO_2 + HNO_2 \longrightarrow Ar-N\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix} \xrightarrow{H_2O}$$

$$ArNH-ON + HNO_3 \qquad [ArN_2]^+ NO_3^- + H_2O$$

تتفاعل نيترامينات الأولية مع ديأزونيوم ميثان ليعطي مشتقات N– الميثيل أو O – الميثيل . وهكذا يتحول ميثيل نيترامين إلى ثاني ميثيل نيترامين وفينيل نيترأمين يتحول إلى فينيل O – ميثيل نيترامين .

$$C_6H_5N{=}N(\rightarrow O)OCH_3 \qquad \text{IIIa}$$

وفي عام 1910 لاحظ Franchimont أن نيترامينات الأولية (ونيتروبارافينات تتفاعل مع فورم الألديهيد والأمينات الثانوية (مثل البيريدين) بعد ذلك يحدث تشكل لأمينو ميثيل نيترامين IV) .

$$RNH-NO_2 + CH_2O + NH\begin{matrix}R^1\\R\end{matrix} \longrightarrow RN(NO_2)-CH_2-N\begin{matrix}R^1\\R\end{matrix} \qquad \text{(IV)}$$

وقد تبين [Woodcock أن مركبات هيدروكسي ميثيل المتوسطة قد تتشكل :

$$O_2N-N(CH_2OH)-(CH_2)_n-N(CH_2OH)-NO_2 \qquad \text{(V)}$$

(n = 1 ، 3 أو 4)

وبالنسبة لـLamberton وأتباعه فإن الموازنة تكون في محلول مائي .

$$RNHNO_2 + CH_2O \rightleftharpoons RN(NO_2)—CH_2OH \qquad (VI)$$

ويكون المشتق هيدروكسي ميثيل (VI) أكثر استقراراً في الوسط الحمضي وفي الوسط المعتدل ينتقل التوازن إلى اليسار .

تحضير نيترامينات :

تحضر النيترامينات والنيترأميدات بطرق متعددة وذلك بالاعتماد على الأمينات والأميدات المعرَّضة لعملية النيترة إذ أن هناك طريقتان للنيترة أحدهما مباشرة والأخرى غير مباشرة .

النيترة المباشرة : إن النيترة المباشرة بحمض النيتريك اللامائي (98٪) يمكن أن تنجز بوجود N – ألكيل الأميد المستبدلة أحادياً وبعدها يتشكل نيترأميد الثانوي

$$RCO—NHR \xrightarrow{HNO_3} RCO—N(NO_2)R \qquad (1)$$

وإن واحدة من الطرق المباشرة لنيترة الأمينات الأولية تعتمد على هذا التفاعل . حيث تتم أستلة الأمين لتشكل الأميد الأولي والذي تتم بدوره نيترته حسب التفاعل (1) وبعد ذلك تتم حلمهته ليحرر مجموعة الأسيل . وهذا الإجراء سوف نناقشه بالتفصيل في الفصول اللاحقة . وبشكل عام إن التفاعل (1) لا يكون ناجحاً مع الأميدات الأولية والتي يخضع معظمها للتفكك عندما تتم نيترتها . كذلك تتفكك الأمينات الأليفاتية الأولية تحت تأثير حمض النيتريك المركز . وبشكل مماثل تخضع الأمينات العطرية الأولية لتفاعلات معقدة عندما تسخن مع حمض النيتريك أما مشتقات الأمين لأنثراكوينون والبيريدين والثيازول فهي شواذ واستثناءات حيث تتفكك مجموعة الأمينو في هذه المركبات بواسطة مزيج النيترة .

وقد لاحظ هذا الأمر Scholl الذي اقترح الطريقة التالية من أجل نيترة β أمينو أنثرا كينون .

(I)

كما لاحظ Chichibabin و Razorenove أن مشتقات الأمينو للبيريدين تتم نيترتها بطريقة مشابهة . فمثلاً يُحول مزيج من حمض النيتريك والكبريت الـ α . أمينو – بيريدين إلى α . نيترامينو بيريدن .

وقد وجد Ganapathi و Venkataraman أن أمينو ثيازول ونظائره يمكن أن تتم نيترتها بنفس الطريقة وذلك باستخدام زيادة مضاعفة من مزيج النيترة .

وبالإضافة إلى المركب (I) تتشكل كمية معينة من المركب (II) الذي تم نيترته في الحلقة وذلك عندما تستخدم كمية متكافئة من HNO_3 وكما أوضحت دراسات وبحوث Wright لاحقاً فإن المركب (II) كذلك يمكن الحصول عليه عندما يعالج أمينو ثيازول بمزيج نيترة حاوي على 10 – 30٪ من الماء .

(II)

وفي مرحلة مبكرة سابقة وجد Orthon أن بعض مشتقات الأنيلين والتي من الصعب نيترتها في الحلقة تكون ميالة لتشكيل N – نيترامينات وذلك عندما تعالج بحمض النيتريك وبلا ماء حمض الخل . فمثلاً قام بتحضير نيترامين الموافق من 2،4،6 ثلاثي بروم انيلين .

إن نيترة الأمينات الثانوية بواسطة الطريقة المذكورة أعلاه عادة ما تكون مفيدة وناجحة .

$$R(R_1)NH \xrightarrow{HNO_3} R(R_1)N - NO_2 \quad (2)$$

ومن الجدير بالذكر أن نلفت إلى أن تحول المجموعة NH< إلى $- NO_2$ N< لا يكون قابلاً للتطبيق دائماً . فقد وجّه الانتباه كل من Franchimont و Dubsky في عام 1916 إلى حقيقة مفادها أنه إذا كان للمجموعة NH< ميزات وخواص مجموعة الإيميدو مثل (– CO – NH – CO –) فإنها لا تكون عرضة للنيترة ، بينما تتم نيترة نفس المجموعة ذات خواص وميزات الأميدو وبسهولة (مثل $CO - NH - CH_2 -$) وبتطور هذه الملاحظة توصل wright إلى اكتشاف مفاده أن الأمينات القاعدية الضعيفة مع مجموعة NH < (على شكل $- CH_2 - NH - CH_2 -$) تتم نيترتها بسهولة أكبر من الأسس القلوية مع نفس المجموعة . حيث تتطلب الأسس القوية إضافة حافز ومنشط من أجل النيترة مثل ($ZnCl_2$ ، HCl) وسوف نناقش هذا الأمر لاحقاً في الفصول التالية ، بينما يمكن للأسس الضعيفة أن تتم نيترتها بدون حافز أو وسيط . والأمينات من النموذج $R - CH_2 - NH - CH_2 - R$ على سبيل المثال حيث CN = R أو COOH أو $CONH_2$ ونعني بها الامينات ذات القاعدية المنخفضة بشكل ملحوظ والتي تتم نيترتها بسهولة نسبياً .

وفي بعض الحالات المعقدة ، يمكن للأمينات الثانوية أن تتم نيترتها بخلطات نيترة . فعلى سبيل المثال يمكن لثاني نيترات ثاني إيثانول نيترامين DINA أن يحضر بواسطة التأثير على ثاني إيثانول أمين لمزيج مؤلف من حمض النيتريك وبلا ماء النيتريك وكلور الزنك . تخضع بعض الأمينات لنيترة مباشرة خلال عملية الـ Nitrolysis ، بعد ذلك تُتبع عملية النيترة بعملية انحلال جزئي تشتمل على انكسار وانشطار الرابطة بين ذرات الكربون وذرات النيتروجين .

النيترة غير المباشرة

النيترة بواسطة نزع ماء نيترات الأمين :

تطبق هذه الطريقة عادة لنيترة الأمينات الأولية (3) وبشكل خاص تحضير نيترو الغواندين ونيترو اليوريا . . بالإضافة إلى نيترة الامينات الثانوية (4) .

$$R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{N}O_3 \xrightarrow{-H_2O} RNH-NO_2 \qquad (3)$$

$$(R)(R_1)\overset{+}{N}H_2\overset{-}{N}O_2 \xrightarrow{-H_2O} (R)(R_1)N-NO_2 \qquad (4)$$

وقد استخدم هذه الطريقة Kirpal , Bamberger في تحضير ثاني ميثيل نيترامين ونيترو البيريدين . إلا أن المردود كان ضعيفاً نسبياً ، وقد استخدما بلا ماء حمض الخل كوسيط تجفيف وقد وجد Wright وأتباعه أن المردود من نيترامين قد تحسن بشكل ملحوظ وذلك عند إضافة كلور الزنك أو كلور الهيدروجين إلى بلا ماء حمض الخل . وضمن شروط كهذه يعطي ثاني ميثيل الأمين نسبة 65٪ من ثاني ميثيل نيترامين . ومن الممكن أن يكون خلاصة تأثير هذه الإضافات هو التقليل من قاعدية وأساسية الأمين وبالتالي تسهيل عملية تقديم مجموعة نيترو وذلك حسب القاعدة المذكورة أعلاه . والطريقة الأخرى لنزع ماء نيترات الأمين تعتمد على المعالجة بحمض الكبريت المركز وهذه الطريقة تستخدم تجارياً في تصنيع الأمينات الأولية مثل نيترو الغواندين .

نيترة الأمينات الأولية بواسطة الأسيلة Acylation :

تشتمل هذه الطريقة على الأسيلة الأمين الأولي بواسطة تقديم مجموعة أستيل أو أوكساليك وتتبع بنيترة للأمين الثانوي المتشكل حسب التفاعل (1) . فالمنتج المنيترج بهذا الشكل يخضع لحلمهة قلوية ليعطي نيترامين أولي .

$$RCON\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{R_1} \longrightarrow RCOOH + NH\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{R_1} \qquad (5)$$

ومن حين لآخر يحدث انتقال وزحزحة من خلال اليورثان وذلك بواسطة معالجة الأمين الأولي بكلوروفورمات . واليورثان المستبدل – N المستحصل عليه بهذا الشكل تتم نيترته بواسطة استبدال الهيدروجين – N الحر وبعد ذلك تعريض المنتج للحلمهة القلوية والتي تؤدي إلى تشكل ملح من نيترامين الأولي والقاعدة (الأساس) . يستحصل على نيترامين الحر بواسطة الأسيلة .

ويمكن إيضاح هذا النموذج من التفاعل بواسطة نيترة ميثيل الأمين وذلك حسب رأي Franchimont (6) .

$$CH_3NH_2 \xrightarrow{ClCOOC_2H_5} CH_3NH-COOC_2H_5 \xrightarrow{HNO_3} \qquad (6)$$

$$CH_3-\underset{NO_2}{N}-COOC_2H_5 \xrightarrow{2NH_3} CH_3-\overset{-}{N}-NO_2NH_4 + \overset{+}{N}H_2-COOC_2H_5$$

$$CH_3-\overset{-}{N}-NO_2NH_4 \xrightarrow{HCl} CH_3NH-NO_2 + NH_4Cl$$

وقد عمل بهذه الطريقة لاحقاً كل من Brian و Lamberton من أجل إنتاج نيترامينات غير مستحصل عليها مسبقاً .

تشكل نيترامينات من خلال كلور أمين :

لقد اقترح هذا الطريقة أصلاً Berg . وهي تتألف من عملية تأثير بنيترات الفضة على كلور أمين :

$$RNHCl + AgNO_3 \longrightarrow RNHNO_2 + AgCl$$

وقد استدل Wright وأتباعه على طريقة جديدة لتحضير نيترامينات وذلك بواسطة التأثير على كلور أمين مع حمض النيتريك بوجود بلا ماء حمض الخل. والمثال المطابق هو تحضير بوتيل نيتر أمين sec (III) , wright , uyers (suggitt , wright , smart) من ثاني كلور أمين (I) .

$$H-C(C_2H_5)(CH_3)-NH_2 \longrightarrow H-C(C_2H_5)(CH_3)-NCl_2 \xrightarrow[+(CH_3CO)_2O]{HNO_3} H-C(C_2H_5)(CH_3)-N(Cl)NO_2 \xrightarrow{H_2O}$$

(I) (II)

$$\xrightarrow{H_2O} H-C(C_2H_5)(CH_3)-NHNO_2 \qquad (C_2H_5)(CH_3)C{=}O \longleftarrow (C_2H_5)(CH_3)C{=}NNO_2$$

(III) (V) (IV)

إن الوسيط (II) غير مستقر ويتحلمه في الماء ليشكل (III) و (IV) كذلك فإن الأخير (2 بوتان نيترامين) يكون غير مستقر ويتفكك إلى بوتانون 2 (V) . كما أن التشكل الوسيطي لكلور أمين يشرح التأثير الحفاز لحمض هيدروكلور في عملية نيترة الأمينات وذلك كما ذكرنا أعلاه . وقد اقترح wright آلية التفاعل التالية .

$$2HCl + 2NO_3 + 3(CH_3CO)_2O \longrightarrow 2CH_3COOCl + N_2O_3 + 4CH_3COOH \qquad (a)$$

$$R_2NH + CH_3COOCl \longrightarrow R_2NCl + CH_3COOH \qquad (b)$$

$$R_2NCl + HNO_3 \longrightarrow R_2NNO_2 + HOCl \qquad (c)$$

$$HOCl + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3COOCl + CH_3COOH \qquad (d)$$

وهكذا يتفاعل حمض هيدروكلور بوجود حمض النيتريك ليعطي أسيتات الكلور(a) وهو مركب بكلور كاتيوني ويتحول الأخير لكلور أمين (b) الذي تتم نيترته إلى نيترامين (c) . إن آلية نيترة الأمينات لم تشرح بعد بشكل كامل إذ يقترح wright وأتباعه أن نيترة الأمينات الثانوية وربما الأميدات الثانوية تحدث بواسطة تشكل المركبات المعقدة الوسيطية بين الأمين وحمض النيتريك . ومن المحتمل أن تتشكل الرابطة N–N تتبع بفقدان أو خسارة لـ HOX (7) .

$$R_2N + {}^{+}N^{+}(O^-)(O^-) \rightleftharpoons R_2N^{+}-N^{+}(O^-)(O^-) \xrightarrow{-HOX} R_2N-N^{+}(O)(O) \qquad (7)$$

في التفاعلات المحفزة فإن X تمثل Cl وفي التفاعلات غير المحفزة تمثل H . وهذا المنهج له ميزة سلبية تتمثل في تجاهل تأثير أيون النيترونيوم (NO_2^+) على التفاعل ، بينما توضح لنا في فصول سابقة حول نظريات النيترة بأن أيون النيترونيوم له أهمية كبيرة في تفاعل كهذا . وبهذا السياق يقترض Lamberton مناهج متغيرة ومتبدلة والتي تبدو أكثر قبولاً واحتمالاً تؤدي الطريقة (8) إلى تشكل نيتر أمين والمنهج (الطريقة (9) إلى تشكل ملح من حمض النيتريك .

$$>N(H) + NO_2^+ \rightleftharpoons >N^+(H)-NO_2 \rightleftharpoons >N-NO_2 + H^+ \qquad (8)$$

$$>N(H) + HNO_3 \rightleftharpoons >N(H)\cdots HONO_2 \rightleftharpoons >N^+H_2 + NO_3^- \qquad (9)$$

وحيثما تكون هناك أسس قوية والتي تتم نيترتها بصعوبة شديدة ، يسيطر التفاعل (9) على التفاعل (8) وفي نفس الوقت لفت Lamberton الانتباه إلى قابلية عكس التفاعل (9) . وفي الواقع من المعروف أن نيترامينات مثل نيترو غواندين أو نيترو يورثان تظهر ميزات وخواص نيترة بوجود حمض الكبريت وهكذا تتصرف وكأنها تستطيع Spiltoff أيون النيترونيوم أو جزيء حمض النيتريك .

النيترة بواسطة تحلل النيترو Nitrolysis :

لقد اقترح هذه التسمية Nitrolysis العالم Linstead ويطلقها عادة على آلية النيترة التي يحدث فيها انشطار للرابطة C – N وكذلك تشكل نيترامين مع تشكل الكحول الذي يخضع بشكل لاحق لعملية أسترة (10) .

$$R_2NCH_2R^1 + HONO_2 \longrightarrow R_2N-NO_2 + HO-CH_2R_1 \quad (10)$$
$$HO-CH_2R_1 \xrightarrow{HNO_3} NO_2-O-CH_2R^1$$

قد يستمر الـ nitrolysis بدون أي زيادة في الكحول وذلك حسب المعادلة (11) بالإضافة إلى أنه قد يتشكل أستير النيتريك بواسطة التأثير الممكن لأيون NO_3^- على كاتيون الألكيل الحر .

$$R_2N-CH_2R^1 + NO_2^+ \longrightarrow R_2\overset{+}{N}(NO_2)-CH_2R^1 \longrightarrow$$
$$R_2N-NO_2 + CH_2R \xrightarrow{NO_3^-} O_2N-O-CH_2R^1 \quad (11)$$

وحسب هذه المعادلات ، فإن نيترة الأميد قد تؤدي إلى نيترامين أو نيتراميد وذلك حسب التفاعل (12أ) أو (12ب) .

$$X-CO-NR_2 \longrightarrow X-COOH + R_2N-NO_2 \quad (12أ)$$
$$X-CO-NR_2 \longrightarrow X-CO-N(NO_2)(R) + ROH \quad (12ب)$$

إن نيترة هكسا ميثيلين رباعي أمين الذي يحتوي على المجموعة :

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{N}}-CH_2-$$

لإنتاج Cyclonite هو كذلك تفاعل nitrolysis . وبالإضافة إلى الـ Cyclonite يتشكل كذلك نيترات من غليكول الميثيلين كنتيجة لانشطار واحدة من الروابط الثلاثة بين كل ذرة من ذرات النيتروجين والكربون .

$$CH_2(ONO_2)_2$$

طرق أخرى من أجل تحضير نيترامينات :

قد يتم تحضير نيترامينات بدون معالجة الأمينات بحمض النيتريك والمثال التقليدي هو ما نسميه بالطريق E لتحضير Cyclonite التي يتشكل فيها نيترامين بواسطة إزالة ماء مزيج من بارا فورم ألداهيد ونترات الأمونيوم أي بدون استخدام الأمين أو حمض النيتريك (وسوف نناقش هذا بشكل مفصل لاحقا) . وعندما يتطلب الأمر استخدام نيترامين ذو حلقة عطرية غير منيترة والتي تخضع بسهولة للنيترة بحمض النيتريك ، فإنه تستخدم طريقة Bamberer التي تشتمل على أكسدة مركبات ديأزو (13) .

$$C_6H_5N{=}NOK \xrightarrow{K_3Fe(CN)_6} C_6H_5NK{-}NO_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_5NH{-}NO_2$$

استخدام نيترامينات كمواد متفجرة :

تختلف نيترامينات عن مركبات النيترو من حيث امتلاكها إلى حد ما توازن أكسجيني وذلك بسبب حقيقة أن المجموعة $N - NO_2$ تعطي ضعفي حجم النيتروجين في المجموعة $C - NO_2$. ومن جهة أخرى تعطي نيترامينات توازن أكسجيني أسوأ من استيرات النيتريك .

وبالنسبة للقوة الانفجارية ، فإن نيتروأمينات تمثل موقعاً متوسطاً بين مركبات النيترو واستيرات النيتريك , كذلك تشغل موقعاً مركزياً وذلك فيما يخص الميزات الأخرى ، مثل الاستقرار الكيماوي ، والحساسية للارتطام والاحتكاك .

الفصل الثنائي

نيتروامينات الأليفاتية ونيتروأميدات

نيترامين (نيتروأميد) NH_2NO_2

بدرجة انصهار 72 – 73°م (تفكك)

هذه واحدة من أبسط نيتروامينات المستحصل عليها من قبل Theilc و Lachman ، وذلك باتباع طريقة تفكك نيترو يورثان :

$$\underset{OC_2H_5}{\overset{NH_2}{CO}} \longrightarrow \underset{OC_2H_5}{\overset{NHNO_2}{CO}} \xrightarrow[\text{الكحولي}]{KOH} \underset{OK}{\overset{NHNO_2}{CO}} \xrightarrow{\text{حمض}} \underset{OH}{\overset{NHNO_2}{CO}} \longrightarrow NH_2NO_2 + CO_2 \qquad (14)$$

إن بنية تركيب المركب كانت موضوع جدل وبحث لبعض الوقت إلا أن التجارب الأخيرة لـClusius قد أكدت وبرهنت على صيغة Thiele .

$$NH_2NO_2 \rightleftharpoons NH{=}NO(OH)$$

وهناك طريقة مطوّرة أكثر لتحضيره وقد اقترحها Lamer ، Marlies و greenspan لـBell , Wilson يحتوي المنتج على بعض الشوائب الحمضية (حوالي 1 ٪) . ومن الممكن أن تكون نيترو يورثان غير المتبدل .

إن هذه المادة هي منتج متوسط ناتج عن تفكك نيترو غوانيدين المتفجر . وهي موجودة في المحلول المائي لنيترو اليوريا أو محلول حمض الكبريت لنيترو اليوريا (Davis و Blanchard) ومن المعتقد أن يتواجد نيترامين في محلول نترات الأمونيوم في بزيادة من حمض الكبريت المركز ، وذلك كنتيجة لنزع ماء هذا الملح .

$$NH_4NO_3 \longrightarrow NH_2NO_2 + H_2O \qquad (15)$$

وقد أورد Davis و Abrams الملاحظات الاختبارية التالي دعماً لهذا الافتراض . فعند تسخين محلول من نيترات الأمونيوم في حمض الكبريت إلى الدرجة 150°م ، لا يمكن لحمض النيتريك أن يتقطر ولكن ينبعث أكسيد النيتروز على الأغلب من تفكك نيتروامين . وإذا ما احتُفظ بالمحلول لفترة طويلة بين الدرجة 90 و 120°م فإنه يمكن الحصول على حمض النيتريك بواسطة التقطير وحجة هذا العالم هي أن إضافة الماء إلى نيتروامين تحدث حسب التفاعل (16) .

$$NH_2NO_2 + H_2O \longrightarrow NH_3 + HNO_3 \qquad (16)$$

لنيترو أمين خواص وميزات انفجارية متعددة إلا أنها ليست بذات أهمية لأسباب عديدة ، أولاً بسبب فعاليتها والتي تضعف من استقراها الكيماوي كما أنها تتفكك في درجة حرارة منخفضة . وفي درجة حرارة الغرفة تتفكك ببطء لتشكل أكسيد النيتروز الماء . وعند التسخين إلى الدرجة 60 – 65° يحدث التفكك في محلول مائي ويتفكك بشكل انفجاري عند التماس مع حمض الكبريت المركز .

قام كل من Bell , Caldin و Caldin و Peacocke بفحص آلية حركية تفكك نيتروامين تحت تأثير القلوي في مذيبات عديدة . وقد استخدم ثنائي ميثيل الأنيلين كأساس أو قاعدة . وبالنسبة لـBell فإن تفكك نيتروامين يستمر من خلال تشكل aci-form .

$$NH_2NO_2 \longrightarrow NH{\lessgtr}^{O}_{OH}$$

والتفاعل عندها مع الأساس B سوف يكون كالتالي :

$$B + NH{=}NO.OH \longrightarrow BH^{+} + NO_2 + OH^{-} \longrightarrow B + H_2O + N_2O$$

إن معدل الطاقة التنشيطية للتفكك تعتمد إلى حدٍ كبير على نوع المذيب المستخدم

ميثيل نيتروامين $CH_3NH.NO_2$

بدرجة انصهار 38°م

إن هذا المركب هو مادة انفجارية قوية وفعالة وهو أقوى من التتريل tetryl إلا أنه أضعف من السيكلونيت cyclonite ولهذا فهو بلا أهمية عملية وذلك لان تحضيره يكلف غالياً فهو يتطلب أولاً تحويل ميثيل الأمين إلى يورثان وبعد ذلك إلى مشتقاته من النيترو. وعند الحلمهة يعطي الأخير ميثيل نيتروامين . وبشكل مماثل تؤدي حلمهة ثنائي نيترو ميثيل أوكساميد إلى تشكيل ميثيل نيتروامين . يذوب ميثيل نيتروامين بسهولة كبيرة في الماء والكحول والكلوروفورم والبنزين إلا أنه أقل ذوبانية في الإيثر. وهو إلى جانب ذلك حمض قوي والذي يشكل أملاحاً بسهولة بما في ذلك الأملاح الانفجارية ، ولا يتفكك بواسطة الماء المغلي حتى بوجود القلويات ، إلا أنه يكون عرضة للتقطير الإتلافي معطياً نيتروامين $CH_3N.NO_2$ بدرجة انصهار 57°م وكحول الميثيل وأكسيد النيتروز ومنتجات أخرى . يتفكك ميثيل نيتروامين بشكل انفجاري في تماس مع حمض الكبريت المركز والذي ينبعث عندما يتفاعل الأنيلين مع الـ tetryl وينتج بشكل مؤقت مشتق ثنائي فينيل الأمين . يتفاعل ميثيل نيتروامين مع كلور البكريك ليشكل التتريل وقد تم البرهنة على بنية وتركيب التتريل بداية بواسطة هذه الفرضية .

مثيلين ثنائي نيتروامين

بدرجة انصهار 110°م

$$NH.NO_2 - CH_2 - NH.NO_2$$

تم عزل هذه المادة على شكل ملح باريوم من قبل Hirst وأتباعه وذلك عندما قام بتفحص آلية نيترة هكسا ميثيلين رباعي أمين إلى الـ Cyclonite . وقد وجدوا أنه عند إذابة هكسا ميثيلين رباعي الأمين في حمض النيتريك في الدرجة 40°م

NO_2 | N — CH_2 — NH_2NO_2 $\xrightarrow{Ba(OH)_2}$ CH_2 — $NHNO_2$

H_3C

يعطي المنتج II الذي يتحلمه بواسطة هيدروكسيد الباريوم ليشكل ملح الباريوم لميثيلين ثنائي نيترامين . ومن هذا يمكن الحصول على نيترامين الحر :

II I

أنجز كل من Brian و Lamberton مسألة تصنيع ميثيلين ثنائي نيترامين مع ميثيلين N-bis أسيتاميد (III) . وهذا التصنيع يفيد في أن يكون قاعدة لتأكيد وتثبيت بنية وتركيب ميثيلين ثنائي نيترامين .

$$3CH_3CONH_2 + CH_2O \longrightarrow CH_2(NHCOCH_3)_2 \longrightarrow$$

$$CH_2[N(NO_2)COCH_3]_2 \xrightarrow[\text{حلمهة وتحميض}]{Ba(OH)_2} CH_2(NHNO_2)_2$$

يخضع ميثيلين نيترامين للتفكك تحت تأثير الحموض والأسس القوية . وفي درجة pH تبلغ حوالي 1.0 و 10.0 يكون مستقرا نوعاً ما على الرغم من أنه يتفكك بسهولة عندما تتراوح درجات الـ pH بين 3 و 8 ، ويصل الحد الأعظمي للتفكك عند درجة pH 5.4 .

يترافق التفكك بانبعاث لأكسيد النيتروز وفورم ألداهيد .

إن نظائر ميثيلين ثنائي نيترامين ذو الصيغة العامة التالية هي الأكثر استقراراً :

$$(CH_2)_n(NHNO_2)_2$$

وقـد حضـر Tranke مركـب Methylened – Isonitramine وهـو أيسومر ميثيلين ثنائي نيتروامين على شكل ملح صوديوم ، وذلك بواسطة تأثير أكسيد النيتريك على الأسيتون بوجود كحولات الصوديوم . وكما بيّن T.Urbanski فإن هذه المادة يمكن الحصول عليها باستخدام بارا ألداهيد بدلاً من الأسيتون . إن بنية مجموعة آيزو نيتروامين قد تم تأسيسها وتثبيتها (مثل) نيتروزو هيدروكسيل الأمين . وهذه المادة وأملاحها والتي تمتلك حسب رأي T.Urbanski ميزات نيترة ، سوف تدرس بالتفصيل لاحقاً

إيثيلين ثنائي نيتروامين

بدرجة انصهار 175 – 176ْم

$$\begin{array}{l} CH_2NH.NO_2 \\ | \\ CH_2NH.NO_2 \end{array}$$

حضر Franchimont و Klobbie إيثيلين ثنائي نيتروامين (Haleite , EDNA) بواسطة نيترة يوريا الإيثيلين (2 إيميدازوليدون) مع مزيج من حمض النيتريك وحمض الكبريت . وبالنسبة لـSchwitzor فإنه يمكن الحصول على يوريا الإيثيلين إما بواسطة تأثير اليوريا على أنيلين ثنائي الأمين في الدرجة 110ْم (مبدئياً) إلى الدرجة 240 – 250ْم (أخيراً) بمردود كمي , أو بواسطة تأثير اليوريا على جليكول الإثيلين في الدرجة 160 – 240ْم بمردود 55 ٪ . حضر W. Ebachnan وأتباعه يوريا الإيثيلين بواسطة تأثير كربونات الإيثيل على إيثيل ثنائي الأمين بمردود تقريبي يصل إلى 60 ٪ . إن حلمهة

ثنائي نيترو إيثيلين اليوريا المتشكل هكذا تعطي إيثيلين ثنائي نيترامين لذا يوصي Bachman بالنيترة بحمض النيتريك الممزوج بيلا ماء حمض الخل

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ OC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-NH \\ | \\ CH_2-NH \end{matrix}\!\!>CO \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} NO_2 \\ | \\ CH_2-N \\ | \\ CH_2-N \\ | \\ NO_2 \end{matrix}\!\!>CO \quad \begin{matrix} CH_2NH.NO_2 \\ | \\ CH_2NH.NO_2 \end{matrix} + CO_2 \qquad (17)$$

بدرجة انصهار 211 – 212ْم

بدرجة انصهار 132.5 – 32ْم

إن مركب يوريا ثنائي الإيثيلين يعتبر غير مستقراً بشكل عالي وقابل للحلمهة بسهولة بواسطة التسخين في الماء . هناك طريقة أخرى من أجل تحضير إيثيلين ثنائي نيترامين (وهي كذلك من قبل Franchimot و Klobbie) . وهي تشتمل على تأثير كلور فورمات على إيثيلين ثنائي الأمين والنيترة بحمض النيتريك لوحده (98 ٪) . بعد نيترة Bis.Urethan تتم حلمهته بمحلول الأمونيا (تقريباً 14 ٪) في الدرجة 90ْم .

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{(CH_2)CO)_2O} \begin{matrix} CH_2NH.COCH_3 \\ | \\ CH_2NH.COCH_3 \end{matrix} \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{HNO_3} \begin{matrix} CH_2-N-COCH_3 \\ | \\ CH_2-N-COCH_3 \end{matrix}$$

$$\xrightarrow{NH_3\ 14\%} \begin{matrix} CH_2NH.NO_2 \\ | \\ CH_2NH.NO_2 \end{matrix} \qquad (18)$$

وبالنسبة لـ W.E.B achmann فإن الطريقة الثنائية هي الأفضل إذ تعطي مردوداً أفضل بنسبة 87 ٪ والمحسوبة على أساس إيثيلين ثنائي أمين المستخدم

وقد وجدوا كذلك أن مردود جيداً من إيثيلين ثنائي نيترو أمين يمكن الحصول عليه من إيثيلين ثنائي الأمين من خلال ثنائي أستيل إيثيلين ثنائي الأمين

(Ethelene – bis- Acetamide) إن نيترة الأخير تشتمل على استخدام حمض النيتريك (98 ٪) الممزوج مع حمض بلا ماء حمض الخل .

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{(CH_2)CO)_2O} \begin{matrix} CH_2NH.COCH_3 \\ | \\ CH_2NH.COCH_3 \end{matrix} \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{HNO_3} \begin{matrix} CH_2 - N - COCH_3 \\ | \\ CH_2 - N - COCH_3 \end{matrix}$$

$$\xrightarrow[\%14]{NH_3} \begin{matrix} CH_2NH.NO_2 \\ | \\ CH_2NH.NO_2 \end{matrix}$$

ومن المهم الأخذ بعين الاعتبار أن Ethlene-bis-acetamide (المحضر سابقاً من قبل A.W. Hofmann لا يمكن نيترته بحمض النيتريك لوحده أو بمزيج حمض النيتريك والكبريت . إذا غالباً ما تتم حلمهة منتج النيترة بسهولة بواسطة تأثير 30٪ من محلول NaOH أو 15 ٪ من محلول NH_3 في درجة حرارة الغرفة . كذلك وجد نفس العلماء أن إيثيلين ثنائي نيترامين يمكن الحصول عليه بطريقة مشابهة بواسطة تعزيز التشكل الانتقالي لأوكساميد الإيثيلين من إيثيلين ثنائي أمين وأوكسالات الإيثيل :

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 - NH - CO \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 - NH - CO \end{matrix} \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{HNO_3}$$

$$\begin{matrix} CH_2 - N - CO \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - N - CO \end{matrix} \xrightarrow{NH_3 \%14} \begin{matrix} CH_2NH.NO_2 \\ | \\ CH_2NH.NO_2 \end{matrix}$$

لقد تم تحضير أوكساميد الإيثيلين سابقاً من قبل Van Alphen . ولا يمكن نيترته بحمض النيتريك لوحده (98 ٪) أو بمزيج حمض النيتريك والكبريت .

يحضر إيثيلين ثنائي نيترامين على مستوى صناعي حسب الطريقة التالي :

يتم تقديم جزء واحد من يوريا الإيثيلين في درجة حرارة ليست أعلى من 10°م على عشرة أجزاء من المزيج الحاوي على :

. ٪10.6 H_2O . ٪74.0 H_2SO_4 . ٪ 10.4 HNO_3

بعد أن تضاف النسبة الأخيرة من يوريا الإيثيلين . يصب المحلول على ماء مثلج . وهكذا يرشح يوريا نيترو الإيثيلين المترسب ، ثم يغسل بحذر ويوضع في ماء مغلي. وعند الحلمهة ينبعث ثنائي أكسيد الكربون يستمر الغليان حتى تزال كل الغازات ، وبعد ذلك يبرد المحلول . يتبلور إيثيلين ثنائي نيتروامين على شكل بلورات بيضاء اللون براقة بوزن نوع 1.75 والتي بعد أن ترشح تغسل بالماء البارد وتجفف في الدرجة 50°م . يوصي Hale باستخدام إيثيلين ثنائي نيتروامين كمادة انفجارية عالية وهو غير ذواب في الإيثر ، إلا أنه ذواب في نيترو البنزين والدوكسان . وعن ذوبانية إيثيلين ثنائي نيتروامين هناك الجدول (1) .

TABLE 1

SOLUBILITY OF ETHYLENEDINITRAMINE

Temperature °C	Solubility in 100 g of	
	water	95% alcohol
25	0.3	1.25
50	1.25	3.45
75	4.95	10.1
95	16.4	–

إن إيثيلين ثنائي نيترو أمين مركب غير مسترطب ويلتقط فقط حوالي 0.01٪ من الرطوبة في الشروط الرطبة وفي درجة حرارة الغرفة . وهو إلى جانب ذلك حمض قوي ويشكل بسهولة أملاحاً . ويمكن لأملاح البوتاسيوم أن تعاد بلورتها من الكحول . إن أملاح الفضة والرصاص تكون حساسة بشكل عالي للارتطام (ولها حساسية مشابهة لحساسية فلمنات الزئبق) إلا أنها لا تمتلك ميزات وخواص البدء . إن إيثيلين ثنائي نيتروامين ليس ساماً بشكل واضح .

كما أن استقراره الكيماوي يكون عالياً نوعاً ما وتتفكك فقط كمية ضئيلة عند الغليان المطوّل في الماء . إن الغليان في حمض الكبريت المخفف يسبب تفككاً مع انبعاث أكسيد النيتروز وأسيتالدهيد وجليكول الإيثيلين . يؤكد Hale أن درجة حرارة الاشتعال لإيثيلين ثنائي نيتروامين هي 180 ْم بمعنى آخر مشابهة لدرجة حرارة نيترو غليسرين ، وعند التسخين في الدرجة 120 ْم ، يكون استقراره من نظام استقرار التتريل . إن إيثيلين ثنائي نيتروامين هو مادة متفجرة قوية : حرارة الانفجار 1267 كالوري/كغ . حجم الغازات (V_o) 908 لتر/ كغ . معدل التفجير عند كثافة 1.55 هي 7750 م/ثا .

وجد A.J.Brobertson أنه تحت ضغط 100 ملم من النيتروجين وفي الدرجة 174 – 178 ْم يكون التفكك الحراري لـ EDNA . وتبلغ الطاقة التنشيطية 30.5 كالوري و B Log = 12.8 . تمتلك المواد ميزات انفجارية غير عادية وذات قيمة وهي اكثر قوة من التتريل وأقل حساسية وبشك ملحوظ اتجاه الارتطام (حساسيته مثل حساسية حمض البكريك) . إلا أن الميزات الحمضية تحد من استخدامه إلى حد كبير . وفي هذا السياق يشابه حمض البكريك .

مركبات نيتروامينات أخرى مشتقة من إيثيلين ثنائي أمين

تم تحضير سلسلة من النيترو أمينات الجديدة ، وهي عبارة عن مشتقات إيثيلين ثنائي الأمين من قبل Picard و Meen وذلك بواسطة تأثير سيانوهيدرين الأسيتون على إيثيلين ثنائي الأمين ونظائره (أي ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين ... إلخ) وتتبع بنيترة المنتجات المستحصل عليها مع حمض النيتريك الممزوج ببلا ماء حمض الخل . وبوجود CH_3COCl او HCl أو $ZnCl_2$ تعطي النيترة نواتج عالية تقدر بـ 76٪ والمثال الأبسط لهذه المركبات هو المنتج (II) المحضر بواسطة الخطوات التالية :

$$CH_2NH_2-CH_2NH_2 + (H_3C)_2C(OH)(CN) \longrightarrow (I) \longrightarrow (II)$$

(I): $(CH_3)_2C(CN)-NH-CH_2-CH_2-NH-C(CN)(CH_3)_2$

(II): $(CH_3)_2C(CN)-N(NO_2)-CH_2-CH_2-N(NO_2)-C(CN)(CH_3)_2$

بدرجة انصهار 212°م (تفكك) (II)

بدرجة انصهار 54.5 – 56°م (I)

والنظائر الأعلى لإيثيلين ثنائي نيترو امين هي عبارة عن :

$NH.NO_2-(CH_2)_n-NH.NO_2$

مواد بلورية بدرجات الانصهار التالية :

عند n = 3 درجة الانصهار 69°م

عند n = 4 درجة الانصهار 163°م

عند n = 5 درجة الانصهار 60°م

إن الميزات الانفجارية لهذه المركبات لم يتم اختبارها بعد .

نيترو سيناميد

$N\equiv C-NH.NO_2$

بدرجة انصهار 137 – 138ْم

عـزل Harris هـذه المـادة بواسـطة تـأثير كلـور الهيـدروجين اللامـائي علـى محلول من ملح الفضـة لنيترو سياناميد فـي أسيتو النيتريل . ولهذه المادة ميزات انفجارية إلا أنها ليست بذات أهمية وذلك لصعوبة تحضيرها . ومن جهة أخرى, قد يكون لأملاحها فائدة علمية . وهذه الأملاح وطرق تحضيرها سوف ندرسها في فصول لاحقة تتعلق بالمتفجرات البدئية .

نيترو الغوانيدين :

$$\underset{\text{I}}{\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C{=}NH.NO_2 \\ | \\ NH_2 \end{array}} \quad \text{أو} \quad \underset{\text{II}}{\begin{array}{l} NH.NO_2 \\ | \\ C{=}NH \\ | \\ NH_2 \end{array}}$$

حضـر Jousselin نيتـرو غوانيـدين بواسـطة مفعـول وتـأثير حمـض النيتريـك اللامـائي (وحمـض الكبريـت علـى نيتـرات الغوانيـدين . إن تحضـير هـذه المـادة بواسـطة حمـض الكبريـت قـد تطـورت كطريقـة صـناعية مـن أجـل إنتـاج نيتـرو الغوانيدين . والطريقة التي قدمها Marqueyrol و Lorietle تختلف إلى حد ما من حيث المبدأ . وهي تتألف من تأثير بحمض النيتريك اللامائي على كبريتات الغوانيدين الذي يستحصل عليه بدوره عند معالجة ثنائي أميد بحمض الكبريت . ولقد تم التركيز على الميزات الانفجارية لنيترو الغوانيدين وذلك منذ بداية القرن العشرين . كذلك تم تقديم عدة اقترحات لاستخدامه كمكون للعديد من الخلطات الانفجارية العالية مثل : الخلطات الصهورة الحاوية على نيترات الأمونيوم ونيترات الغوانيدين (Albit) وذلك بعيداً عن استخدام نيترو الغوانيدين نفسه .

وكمادة انفجارية ، كان لنيترو الغوانيدين استخداماً محدوداً حتى الحرب العالمية الثنائية ، وذلك عندما أكسبت أهمية خاصة بسبب المساحيق عديمة الوميض وغير الأكالة والحاوية على نيترو الغوانيدين ، نيترو سيلولوز ، نيترو غليسرين , ونيترو ثنائي إيثيلين الجليكول والتي استخدمت بشكل واسع .

وفي عام 1901 أشار Vieille إلى الميزات الأكالة التافهة لنيترو الغوانيدين كمركب للمساحيق الدفعية ومنذ ذلك الحين برز اهتمام بهذه المادة كمكون للمتفجرات الدفعية ، وفي البداية ، لم يجد نيترو الغوانيدين أي تطبيق عملي لأنه لا يستطيع أن يشكل محلولاً مع الوقود الدفعي الغرواني ولأنه يبقى غريباً بالنسبة لهذه المادة الغروانية والتي تجعل من الوقود الدفعي قصيفاً ويكون هذا واضحاً بشكل خاص في الوقود الدفعي من نيترو السيللور .

إلا أن Recchi قد لفت الانتباه إلى حقيقة أن اندماج نيترو الغوانيدين في الوقود الدفعي من نيترو غليسرين الغرواني بشك كامل يكون ممكناً بدون إحداث أذى كبير لمرونته ولقوته الميكانيكية . وقد وصفت فكرته موضع التنفيذ عندما بدأ إنتاج نيترو الغوانيدين من النيتروجين الجوي ، بدءاً من السياناميد الذي طُوِّر وكذلك عند استخدام نيترو ثنائي إيثيلين الغليكول كمكون للوقود الدفعي والأساس المضاعف والغرواني بشك كامل وقد لوحظ هذين الأمرين بسبب مرونتهم العالية وقوتهم الميكانيكة مقارنة مع الوقود الدفعي الحاوي على نيترو جليسرين .

الخواص الفيزيائية :

يتواجد نيترو الغوانيدين بصيغتين بلوريتين : حيث تنشأ الصيغة α عن تأثير حمض الكبريت على نيترات الغوانيدين وتتبع بترسب للمنتج مع الماء . وهذه الصيغة تتبلور من الماء على شكل إبر طويلة ولينة إلى حد ما .

أما الصيغة β فإنها تُنتج إما لوحدها أو مع بعض من المركب α ، وذلك بواسطة نيترة مزيج من كبريتات الغوانيدين وكبريتات الأمونيوم الذي ينشأ عن تأثير حمض الكبريت على ثنائي سيان ثنائي أميد . تتبلور الصيغة β من الماء على شكل صفائح رقيقة مطولة . وتتحول إلى المركب – α بواسطة الحل في حمض الكبريت والترسب مع الماء . إن كلا صيغتي نيترو الغوانيدين تنصهر في نفس درجة الحرارة وقد سجل العديد من العلماء درجات انصهار مختلفة : 232 ، 246، 257 ْم . يبدو أن كلا الصيغتين تختلفان وبشكل طفيف من حيث الذوبانية في الماء ولا تتحول أي واحدة منها إلى أخرى . وفي الدرجة 25 و 100 ْم تكون ذوبانية الصيغة α هي : 4.4 غ/ لتر و 82.5 غ/ لتر ، وبين درجات الحرارة هذه تبدو الصيغة β وكأنها أكثر ذوبانية . إن مشكلة تحضير نيترو الغوانيدين على شكل مسحوق ناعم ودقيق تعتبر هامة جداً وذلك لأنها الصيغة الوحيدة الملائمة من أجل الاندماج في الوقود الدفعي الغرواني (نيترو غليسرين ، أو نيتروثنائي إيثيلين الغليكول) . إن التبريد السريع للمحلول المائي من نيترو الغوانيدين يعطي بلورات صغيرة جداً ولكنها خشنة كثيراً بحيث لا تستخدم كمكون في الوقود الدفعي . قد يستحصل على المسحوق الدقيق المرغوب فيه بواسطة رش محلول نيترو الغوانيدين الحار على سطح معدني مبرد وذلك بالسماح للرشاش بالنزول على شكل قطرات من خلال برج على شكل تيار مستمر إلى تيار من الهواء البارد . وأخيراً بالمساح للمنتج أن يتبلور من المحاليل الحاوية على المواد التي تنظم حجم البلورات عند تشكلها . تحدّث كذلك Pritchhard و Wright عن طرقهم في تحضير نيترو الغوانيدين ذو البلورات الدقيقة والناعمة وذات الجريان أو التدفق الحر . كما قام بتحضير محلول ساخن مشبع بمحلول نيترو الغوانيدين والذي يصب على الميثانول البارد . تترسب نسبة 90٪ من نيترو الغوانيدين على شكل بلورات دقيقة . ومن المحلول الحاوي على 10٪ من نيترو

الغوانيدين يتقطر الميثانول . وقد استخدم المحلول المائي المتبقي من أجل إذابة وحل نيترو الغوانيدين . وأفضل نسبة حجماً للماء بالنسبة للميثانول هي ما بين 23:1 و 1:1 .

إن الكثافة الظاهرية للبلورات هي 0.96 بينما الكثافة الظاهرية لنيترو الغوانيدين التجاري العادي هو حوالي 0.25 وكثافة المتبلور بسرعة من الميثانول هي حوالي 0.40 .

TABLE 2

SOLUBILITY OF NITROGUANIDINE IN SULPHURIC ACID

Concentration of sulphuric acid %	Solubility of nitroguanidine in 100 ml of acid	
	at 0°C	at 25°C
45	5.8	10.9
40	3.4	8.0
35	2.0	5.2
30	1.3	2.9
25	0.75	1.8
20	0.45	1.05
15	0.30	0.55
0	0.12	0.42

إن ذوبانية نيترو الغوانيدين في المذيبات العضوية تكون محدود . وقد حدد Desvergnes ذوبانيته في مذيبات متعددة : الماء ، الأسيتون ، الميثيل ، كحول الإيثيل ، أسيتات الإيثيل ، الإيثر ، البنزين ، التولوين ، البيريدين ، كلوروفورم ، رباعي كلور الكربون ، وكبريت الكربون في كل هذه السوائل تكون ذوبانية نيترو الغوانيدين أمراً تافهاً , وتبلغ أعلى قيمة من أجل البيريدين حوالي 1.75 غ / 100 مل في الدرجة 19ْم .

وبالنسبة لـ Pritcharad و Wright فإن جزءاً واحداً من نيترو الغوانيدين تذوب في 11 جزء من الماء في درجة الغليان وفي 375 جزء من الماء في الدرجة 20°م . وأعظم زيادة في الذوبانية تقع ما بين 90 و 100°م .

يذوب نيترو الغوانيدين في الحموض المركزة معطياً أملاحاً متغيرة ، وقد سجل Davis ذوبانيته في حمض الكبريت (انظر الجدول 2) .

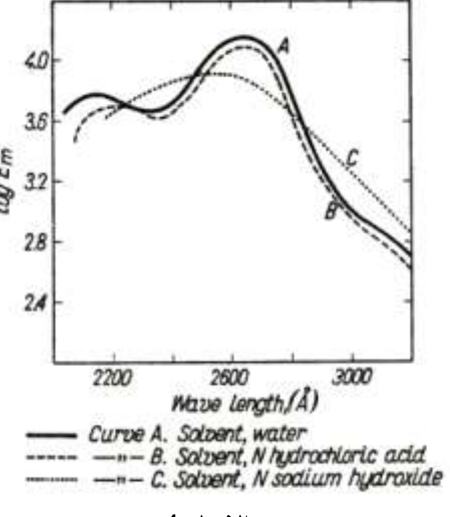
كما قام T.Urbanski و Skrzynecki بفحص عدد من المجموعات الحاوية على نيترو الغوانيدين ووجدا الخلطات التصلبية الثنائية والثلاثية التالية الجدول (3) :

TABLE 3

EUTECTIC MIXTURES WITH NITROGUANIDINE

Components	Content of nitro-guanidine in eutectic %	Freezing point of eutectic °C
Nitroguanidine + ammonium nitrate	20	131.5
Nitroguanidine + guanidine nitrate	41	166.5
Nitroguanidine + guanidine nitrate + ammonium nitrate	17.5 and 22.5 of guanidine nitrate	113.2

إن الطيف الامتصاصي للأشعة فوق البنفسجية لنيترو الغوانيدين قد فحصه بداية Baly و Desch .



الشكل 4

ويظهر الشكل (4) منحنياً يتوافق مع دراسات وأبحاث R.N. Jones و Thorn . ففي محلول معتدل مع مذيب مائي يظهر المنحني قيم عظمى عند حوالي 210 – 265 μ . ولا يتأثر منحني الامتصاص بإضافة حمض هيدرو كلور ولكن تحت تأثير 1NnaOH تتحول القيمتين العظمتين إلى واحدة وتكون حوالي 250 μ . هذه التغيرات قد يكون سببها التعديل المتماثل كيماوياً لنيترو الغوانيدين . بينما يقترح McKay ، Picard ، Brunet أن نيترو الغوانيدين قد يكون هجين رنيني . كما أن بنية وتركيب نيترو الغوانيدين سوف تناقش لاحقاً .

بتأثير الأشعة تحت الحمراء يعطي نيترو الغوانيدين حزمة أو شريطاً امتصاصية ذات اهتزازات غير متماثلة لمجموعة NO_2 والتي تنحرف بشكل ملحوظ عن معدلات قيم المجموعة NO_2 في نيتروامينات (وبشكل تقريبي 1635سم$^{-1}$ بدلاً من القيمة العادية 1560 سم$^{-1}$) . إن وجود الصيغ المتماثلة قد يشرح هذا الانحراف (Bellamy .

الخواص الكيماوية :

بطريق الخطأ عزى Jousselin إلى نيترو غوانيدين صيغة مركب –N نيتروزو , ولاحقاً اعتبرها Franchimont و Thiele صيغة نيترو امين . وقد اقترح Franchimont بنية وتركيب نيترو إيمين (II) , ولاحقاً استنتج Thiele أن له الصيغة البنيوية لنيترو أمين الأولي (I) وذلك بفضل قدرته على تشكيل الأملاح

وبعد مرور فترة طويلة لاحقة قام Kapusciński . T.Usbański و Wojciechowski بتحضير ملح الزئبق المعقد بواسطة تأثير نيترات الزئبق على محلول مائي من نيترو غوانيدين وقد تفحصوا خواصه وميزاته الانفجارية . لا يشكل نيترو الغوانيدين أملاحاً مع معادن أخرى . وفيما بعد شرح Wright وأتباعه مرة أخرى وجهة النظر التي تقول أن نيترو الغوانيدين له بنية وتركيب نيترو إيمين (II) مع ضرورة أخذ صيغة نيترو امين فقط وذلك عندما تتأثر بالقلويات . وهذه البنية التركيبية الجديدة تعتمد على حقيقة أن نيترو الغوانيدين غير المتبدل يترسب من المحلول في القلويات المركزة وليس ملح نيترو الغوانيدين وبالمثل ، فإنه حسب رأي هؤلاء العلماء تكون المعايرة الحجمية بفرق الجهد لمحلول نيترو الغوانيدين المحضر حديثاً في القلويات دليلاً ومؤشراً على نقص وغياب الوظيفة الحمضية . ويتوافق هذا مع الملاحظة المعروفة جداً والتي تقول أن الأوعية المعدية الحاوية على نيترو الغوانيدين لا تصدأ أو لا تبلى .

وقد وجد Wright و Barton و Hall أنه عند الاحتفاظ بمحلول نيترو الغوانيدين لفترة طويلة من 10 – 20 ساعة في القلويات المخففة (0.1 N من محلول NaOH) تحت ضغط مخفض . وذلك لإبعاد وإزالة المنتجات الثانوية الطيارة مثل الأمونيا والمعايرة الحجمية بفرق الجهد تشير إلى أن المادة المذابة تتصرف كحمض وبالنسبة لهؤلاء العلماء ، فإن سبب هذا هو تحول صيغة نيترو إيمين (II) إلى صيغة نيترو امين (I) تحت تأثير الوسط القلوي .

ومــؤخراً توصــل Kirwood و Wright و Kumler و Sah إلـــى نتيجــة مفادها أنـه بالاعتماد على مقاييس العزم ذو القطبين يكون لنيترو الغوانيدين بنية وتركيب نيترو إيمين أو صيغ الهجين الرنيني . وقد أكد وجهة النظر هذه evries و Gantz . وعند فحص واختبار الطيف الامتصاصي في الأشعة تحت الحمراء وجد Kumler أن رابطة الهيدروجين تحدث في نيترو غوانيدين وفي سلسلة من مشتقاته .

NH–C=N–N=O (حلقة: NH ... H- - -O)

إن لنيترو الغوانيدين ميزات قاعدية ضعيفة . وهذا يفسر سبب قدرتها على تشكيل أملاح مع الحموض المركزة , فمثلاً يُشكل كبريتات مع حمض الكبريت المركز كما تتم حلمهة نيترو الغوانيدين عند التسخين مع حمض الكبريت المركز وينبعث أكسيد النيتلروز وثنائي أكسيد الكربون .

والأول قد يشتق من حلمهة نيتروامين , والأخير من حلمهة سيناميد . كذلك يعطي الأخير الأمونيا عند التفكك :

$$NH_2-C(=NH)-NHNO_2 \longrightarrow NH_2NO_2 + NH_2CN + 2H_2O \quad (19)$$

$$NH_2NO_2 \downarrow H_2O + H_2O \qquad NH_2CN \downarrow 2NH_3 + CO_2 \quad (20)$$

يخضع محلول من نيترو الغوانيدين في حمض الكبريت المركز لحلمة بعد التوقف لبعض الوقت في درجة حرارة الغرفة وبعد ذلك عندما يخفف بالماء لم يعد يعطي ناتج ترسيبي من نيترو الغوانيدين . لا يحتوي محلول محضّر حديثاً من نيترو الغوانيدين في حمض الكبريت على حمض النيتريك الحر ، ولكن بوجود

المواد والتي تتم نيترتها بسهولة فإنها تتصرف وكأنها كذلك ، مثل المحلول يقوم بنيترة الفينول ، أسيتانيليد وحمض سيناميك وبوجود الزئبق يتفاعل في نيترومتر وهو جهاز لتقدير كمية أكاسيد النيتروجين مع انبعاث أكسيد النيتريك بنفس طريقة حمض النيتريك وبالتالي في حالات عديدة معينة ، يستفاد من محلول نيترو الغوانيدين في حمض الكبريت كمزيج نيترة والتفسير الوحيد هو أنه بوجود هذه المواد تتم حلمهة نيتروامين لتشكل حمض النيتريك .

$$NH_2NO_2 + H_2O \longrightarrow NH_3 + HNO_3 \qquad (21)$$

والتفسير الآخر الذي يعزى لنيترو الغوانيدين هو قدرته على تحرير الأيون NO_2^+ تحت تأثير حمض الكبريت . كذلك فإن تفكك نيترو الغوانيدين بواسطة تأثير الامونيا في المحلول المائي يستمر كذلك حسب المعادلات (19) و (20) .

وقد وجد BARTON ، Hall و Wrght أن تأثير القلويات على نيترو الغوانيدين يشتمل على الحلمهة مع تشكل الأمونيا ، نيترو اليوريا ، ومنتجات تفكك نيترو اليوريا .

يكون لنيترو الغوانيدين استقرارية عالية في المحلول المائي عند الغليان ، ولكن عند الغليان المستمر لفترة طويلة تنبعث كميات صغيرة من الأمونيا وقد يكون ذلك بسب التفكك حسب الموازنة :

$$NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NO_2 \longrightarrow NH_3 + \underset{\text{نيتروسياناميد}}{HNCN-NO_2} \qquad (22)$$

والأمونيا المشكلة بهذه الطريقة تسبب تفكك نيتروامين الذي ينتج من التفاعل 19. وحسب المعادلة (19) يحدث التفكك عند غلي نيترو الغوانيدين في محلول

مائي من كربونات الأمونيوم ، مع تحرر أكسيد النيتروز والأمونيا , يتحد الأخير مع السيناميد الناتج عن التفاعل (19) ويتشكل كربونات الغوانيدين بمردود كمي على الأغلب . وبوجود الأمينات الأليفاتية في المحلول المائي يخضع نيترو الغوانيدين للتفكك حسب المعادلة (22) بعد ذلك تنبعث الأمونيا ويتحد نيترو سيناميد مع الأمين ليشكل ألكيل نيترو – الغوانيدين مثل : N – ميثيل Ń نيترو غوانيدين .

$$HNCN-NO_2 + CH_2NH_2 \longrightarrow CH_3NH-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-NO_2 \qquad (23)$$

Wright و Mckay يقترح آلية تفاعل من أجل N ميثيل – Ń نيترو الغوانيدين وفي المرحلة الأولى يشتمل التفاعل على إضافة ميثيل الأمين إلى صيغة نيترو إيمين لنيترو الغوانيدين وتبع هذا بتحرر للأمونيا وتشكل لميثيل نيترو الغوانيدين (I) .

وميثيل نيترو غوانيدين المنتج بهذا الشكل (I) يكون مسؤولاً عن تفاعل آخر مع ميثيل الأمين ليعطي ثنائي ميثيل الغوانيدين (II) . وتتميز هذه التفاعلات بالآلية التالية (O.Wright) :

$$CH_3-NH_2 + NO_2-N=\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}-NH_2 \rightarrow \left[CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{H_2N}{|}}{\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-NO_2 \right] \underset{}{\overset{-NH_3}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}=N-NO_2 \quad (I)$$

$$(I) \xrightarrow{+CH_3NH_2} \left[CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{H-N-CH_3}{|}}{\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-NO_2 \right] \xrightarrow{-NH_2NO_2} CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\overset{\overset{NH}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-CH_3 \quad (II)$$

يتشكل ثنائي ميثيل الغوانيدين بواسطة تحرر نيتروامين والعملية تكون قابلة للعكس . إن بنية هذه المادة يتم إثباتها والبرهنة عليها من خلال السهولة التي تتم فيها حلمهتها إلى أمين وأكسيد النيتروز (24) .

$$CH_3NH-C(=NH)-NH-NO_2 + H_2O \longrightarrow CH_3NH_2 + NH_3 + NO_2 + CO_2 \quad (24)$$

يدل ويشير التفاعل 24 إلى أن الألكيل ومجموعات النيترو في N الألكيل – Ń نيترو الغوانيدين ترتبط مع ذرات نيتروجين مختلفة . يمكن الحصول على نفس N– الألكيل Ń نيترو غوانيدين بواسطة نيترة ألكيل الغوانيدين (Davis و Elderfield . ومع الأمينات الثنائية مثل أنيلين ثنائي الأمين ، قد تؤدي إضافة نيترو الغوانيدين إلى انبعاث الأمونيا ولهذا يكون منهج التفاعل مختلفاً إلى حد ما . وسوف نأخذ ذا الأمر بعين الاعتبار لاحقاً . وعندما يسخن في محلول مائي من هيدرازين (التفاعل 25) يعطي نيترو الغوانيدين N – أمينو Ń نيترو الغوانيدين (II) Philip و Williams وهو مادة بيضاء بلورية ذات ميزات انفجارية ملحوظة ومميزة وبدرجة انصهار 182°م .

$$NH_2-C(=NH)-NH.NO_2 + NH_2NH_2 \longrightarrow NH.NH_2-C(=NH)-NH.NO_2 + NH_3 \quad (25)$$

تتحول المادة (II) بواسطة تأثير حمض النيتروز على أزيد نيترو غوانيل (IIa) في الدرجة ٠°م ، أو على نيترو نيترامينو تيترازول Lieber IIb في الدرجة 70°م وإن كلا المادتين تكونان انفجاريتين .

$$NH_2-C(=NH)-NH-NO_2 \quad \text{(IIa)}$$

$$O_2NNH-C\,(\text{ring: } C{=}N-N{=}N-NH-) \quad \text{(IIb)}$$

وتحت تأثير الأمينات الثنائية مثل : إيثيلين ثنائي الأمين يعطي نيترو الغوانيدين مركبات حلقية من النموذج III مع انبعاث الأمونيا ، كما تكون عرضة لعملية نيترة أخرى من خلال النموذج (IV) وانتهاءً بنيترو إيميدات الحلقية من النموذج (V) (Mckay و Wright) .

$H_2C(NH_2)-H_2C(NH_2)$ + $H_2N-C(=NH)-NH-NO_2$ ⟶ $H_2C-NH-C(-NH-NO_2)=N-CH_2$ (حلقي)

⟶ $H_2C-N=C(-NH-NO_2)-N=CH_2$ (IV) ⟶ $H_2C-N(NO_2)-C(=O)-N(NO_2)-CH_2$ (V)

(IV) (V)

وعند الاختزال ، يتحول نيترو الغوانيدين أولاً إلى نيتروزو الغوانيدين وبعد ذلك إلى أمينو الغوانيدين مثل غوانيل هيدرازين . يستخدم الأخير من أجل تصنيع التيترازين وفي الكيمياء العضوية لتشكيل مشتقات بلورية من الألدهيدات والكيتونات كما يشكل مركبات شبه كاربازيد أوشبه كاربازون . يعطي كل من نيترو الغوانيدين ونيتروزو الغوانيدين لوناً أزرقاً مع ثنائي فينيل أمين في حمض الكبريت المركز وكلاهما يعطي كذلك تفاعلات مميزة والمذكورة أدناه :

تضاف إلى محلول تبلغ نسبته 25٪ تقريباً من نيترو الغوانيدين في الماء البارد بضع قطرات من محلول كبريتات الحديد المشبع , بعد ذلك نسبة 24٪ من محلول NaOH . وللمحلول المرشح لون أحمر يشابه اللون الفوشي .

يذاب نيترو الغوانيدين في حمض الخل ، ويخفف إلى نسبة 10٪ تقريباً ، ويعالج بغبار الزنك على البارد ، يوضع جانباً لمدة 13 أو 19 دقيقة ويرشح ، بعد

ذلك يضاف محلول كبريتات النحاس إلى ناتج الترشيح ويتحول لون المحلول إلى اللون الأزرق الكثيف وعند الغليان يصبح عكراً لترسّب النحاس المعدني . وإذا أضيفت خلات الفضة بدلاً من كبريتات النحاس تترسب الفضة المعدنية عند الغليان .

الخواص الانفجارية :

يتفكك نيترو الغوانيدين مباشرة عند الانصهار ويطلق الأمونيا وبخار الماء ويشكل منتجات صلبة . وبالنسبة لـDavis و Abrams فمن بين المنتجات الناتجة عن تفكك نيترو الغوانيدين ، تتواجد المواد التالي : أكسيد النيتروز ، سياناميد ، ميلامين (الناتجة عن بلمرة السياناميد) حمض سيانيك (الناتج عن تفكك نيترو سياناميد) حمض سيانوريك (الناتج عن بلمرة حمض سيانيك) . والأميلين VI والاميليد VII (الناتج من البلمرة المشتركة لحمض سيانيك وسيناميد) . يشتمل تفكك المواد المذكورة أعلاه على تشكل ثنائي أكسيد الكربون ، اليوريا ، النيتروجين ، سيانيد الهيدروجين ، سيانوجين , ومركبات أخرى لم تحدد بعد , مثل : ميلام ، ميليم ، وميلون الذي ربما تحتوي على حلقات Triazine المكثفة .

(VI): NH=C ring with HN, NH, OC, C=NH, N–H

(VII): NH=C ring with HN, NH, OC, CO, N–H

وفي درجات حرارة تصل إلى مادون درجة الانصهار يكون نيترو الغوانيدين مستقراً نسبياً أكثر من استيرات النيتريك ومشابه من حيث الاستقرارية لمركبات النيترو العطرية .

وقد تم لفت الانتباه إلى أن نيترو الغوانيدين هو مادة انفجارية وقد وجد Vieille أن الغازات المنبعثة عن تفكك نيترو الغوانيدين تكون أقل حتاً وتآكلاً من تلك الناتجة عن تفكك مواد انفجارية أخرى وذات قدرة مماثلة (الجدول 4) .

TABLE 4

EXPLOSIVE PROPERTIES OF SUBSTANCES CONTAINING NITROGUANIDINE

Substance	Charge g	Pressure kg/cm²	Erosion per g	Specific pressure f m
Nitroguanidine	3.90	2020	2.3	9000
Explosive gelatine	3.35	2460	31.4	10,000
Ballistite with addition of 57% nitroglycerine	3.55	2450	24.3	10,000
Nitrocellulose rifle propellant B_7	3.55	2240	6.4	9600

يشرح Vieille رأيه ويقول أن نيترو الغوانيدين يكون أقل من المواد الانفجارية الأخرى ذات القدرة الانفجارية المماثلة وذلك بسبب انخفاض درجة حرارة انفجاره . وبالاعتماد على التجارب والاختبارات حسب Patart فإن البيانات التالية لنيترو الغوانيدين كمادة انفجارية هي .

درجة حرارة الانفجار	907 ْم
الضغط النوعي f	7140 م
Covolume	1,60

إن درجة حرارة منخفضة كهذه كانت مثيرة للاهتمام وبدا العالم وكأنه في شك من صحتها وثبوتها وقد أوضح Muraour و Aunis أن درجة حرارة انفجار النيترو غوانيدين قد تكون أعلى . وقد أشاروا إلى أن نيترو الغوانيدين يشتمل بصعوبة ويخضع لتفكك انفجاري غير كامل . وهذا هو سبب وراء كون درجة حرارة الانفجار منخفضة جداً وذلك كما أكد Patart وبالأخذ بعين الاعتبار نتائج الاختبارات التي تم تسجيلها عن القنبلة المانومترية بالإضافة إلى التفكك الكيماوي

والحـرارة النوعيــة لمنتجـات التفكـك ، حسـب Muraour و Aunis القـيم التاليـة الخاصة بانفجار نيترو الغوانيدين .

درجة حرارة الانفجار	2098°م
Covolume	1.077
الضغط النوعي *f*	9660 م .

كذلك وجد T.Urbański و Kapuścinski القيم التاليـة الخاصـة بـالميزات الانفجارية لنيترو الغوانيدين (الجدول 5 و 6) .

TABLE 5

EFFECT OF THE COMPRESSION ON THE DENSITY OF NITROGUANIDINE

Pressure kg/cm²	Density of loading
220	1.18
345	1.28
695	1.40
1040	1.48
1385	1.52
1730	1.57
2080	1.61
2775	1.65
3465	1.69
4160	1.71
4855	1.75

TABLE 6

RATE OF DETONATION OF NITROGUANIDINE

Density of loading	Rate of detonation in an iron pipe 27/34 mm dia.
0.80	4695
0.95	5520
1.05	6150
1.10	6440
1.20	6775
1.30	6195
1.40	3300
1.45	2640
—	—
—	—
—	—

يؤكد Cook أن معدل الانفجاري يبلـغ 5460 م / ثا عند كثافة تقدر بـ 1.0 ويمكن اعتبار نيترو الغوانيدين مادة انفجاري قوية بعداً ، ولكن من الصعب تفجيره . وهذا هو سبب الهبوط الملحوظ في معدل الانفجاري تحت كثافة متزايدة من التحميل . كذلك يكون لقطرا التحميل تأثير كبيرة على معدل التفجير ، وهذا هو السلوك الذي يميز المتفجرات التي تنفجر بصعوبة . كما أن مادة انفجارية بكثافة 0.95 في أنبوب بقطر داخلي 20 ملم يعطي معدلاً انفجاريا يقدر بـ 4340 م / ثا . وبالنســبة لـــ T.Urbanski و Kapuścinski Wojciechowski فـــإن

الأملاح المعقدة الزئبقية والفضية لنيترو الغوانيدين تكون أكثر حساسية للارتطام من نيترو الغوانيدين نفسه .

مثال : وزن أكثر من 10 كغ يجب أن يسقط من ارتفاع 100 سم كي يسبب انفجار نيترو الغوانيدين إلا أن ملحه الزئبقي ينفجر عندما يسقط عليه وزن 10 كغ من ارتفاع 12.5 سم فقط .

تحضير نيترو الغوانيدين :

ذكر Bourjol طرق عديدة لتحضير نيترو الغوانيدين من نيترات الغوانيدين وحمض الكبريت ، وقد أجري العديد من التجاري المكثفة لإيجاد طريقة اختباريه ملائمة من أجل لإنجاز التفاعل .

وأهم ميزات التفاعل حسب رأي Bourijol هي أن :

(1) معدل التفاعل يعتمد على نسبة ومعدل H_2SO_4 $(H_2O + H_2SO_4)$. وكلما كانت النسبة أعلى كلما كان التفاعل أسرع ، ولذلك فإن النسبة تنخفض بشكل ملحوظ عندما ينخفض تركيز حمض الكبريت إلى 82٪ من H_2SO_4 ويتوقف التفاعل بشكل عملي عند 89 – 80 ٪ من H_2SO_4 . والتركيز في البداية والنهاية يجب أن يكون 94 – 95 ٪ و 85 – 88 ٪ .

(2) إن معدل التفاعل يعتمد على حجم بلورات نيترات الغوانيدين ومما ينصح به هو طحن وسحن نيترات الغوانيدين قبل تقديمه إلى حمض الكبريت .

(3) ومما ينصح به استخدام كمية ثانية من حمض الكبريت لإذابة نيترات الغوانيدين بشكل كامل .

(4) إن درجة الحرارة خلال التفاعل يجب أن يحتفظ بها دون 30ْم . ومن جهة أخرى فانه لا ينصح بدرجة حرارة منخفضة جداً وذلك بأنه ذوبانية نيترات الغوانيدين قد تنخفض وتقل ويصبح التفاعل بطيئاً جداً . كذلك مما ينصح به

الاحتفاظ بدرجة الحرارة 20 – 25ْم في بداية التفاعل ورفعها في نهاية التفاعل إلى 35 – 40ْم ولكن ليس أعلى من ذلك .

(5) كما أن محلول التفاعل يجب أن يخفف إلى 15 ٪ من H_2SO_4 مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة دون الدرجة 30ْم وذلك للتأكد من الترسب الكامل لنيترو غوانيدين . ويجب غسل المنتج بالمحلول المائي من كربونات لأمونيوم وبعد ذلك بالماء في الدرجة 15 – 25ْم .

وبالنسبة Boyjol فإن المردود يبلغ 92.8٪ .

TABLE 7

Solvent	Diluting liquid	Average crystal size μ	Limits of the crystal size μ	Ratio (length)/(width)
Water	Methanol	55	3–155	30
n-Butanol	Carbon tetra-chloride	1.5	0.2–4.0	11

كذلك قدم Cave ، Krotinnger ، Mc Calel طريقة عامة لتحضير المتفجرات على شكل بلورات دقيقة وتتألف من تقديم محلول ساخن إلى سائل التخفيف البارد . وفي حالة نيترو الغوانيدين تم تقديم محلول مائي ساخن إلى الميثانول البارد . ويتم تحضير وإعداد بلورات متناسقة ودقيقة وذلك عن طريق تقديم محلو بارد في n بوتانول إلى رباعي كلور الكربون والنتائج المستحصل عليها مسجلة في الجدول (7).

إن طريقة تصنيع نيترو غوانيدين قدتم الأخذ بها في ألمانيا خلال الحرب العالمية الثانية وهي تتألف من إضافة نيترات الغوانيدين إلى جهاز نيترة مملوء ب98 من حمض الكبريت بينما يحتفظ بدرجة الحرارة دون 45ْم وذلك بواسطة التبريد . يتشكل كبريتات نيترو الغوانيدين بشكل سريع وبعد ذلك يترسب نيترو

الغوانيدين وذلك بواسطة تقديم المحتويات الموجودة في جهاز النيترة إلى جهاز تخفيف حاوي على الماء ، السائل الأم وماء الغسل في الدرجة .ْ. م .

إن معلق نيترو الغوانيدين في 20 ٪ من حمض الكبريت ينفصل عن الأخير بواسطة الطرد المركزي حيث يغسل بالماء ويطرد مركزياً ثنائية إلى نسبة محتوى 25 ٪ من الماء .

يذوب نيترو الغوانيدين الخام والحمضي في مزيج مغلي من الماء والسائل الأم من عملية التبلور السابقة . وإلى جزء واحد من نيترو الغوانيدين تضاف 14 – 16 جزء من المذيب ويعدل المحلول بالأمونيا . ويرشح ويبرد وذلك بحقن محلول ساخن (ما يقارب درجة حرارته 100ْم) إلى وعاء تحت ضغط مخفض ويؤدي هذا إلى خفض درجة حرارة المحلول إلى الدرجة 45ْم .

يتشكل متعلق بلوري من المنتج وينفصل في الطارد المركزي ، وهكذا يحتوي نيترو الغوانيدين على 6 ٪ من الماء ويعاد السائل الأم من أجل إعادة الاستخدام .

يتواجد نيترو الغوانيدين على شكل بلوري دقيق والذي يكون من الملائم من خلاله تحضير وتصنيع وقود دفعي ير ومضي . كذلك تستخدم صيغة مختلفة من نيترو الغوانيدين كماد انفجارية عالية . وعندما يضغط ، يتبخر محلوله بسرعة تحت ضغط مخفض ليشكل منتج بلوري دقيق .

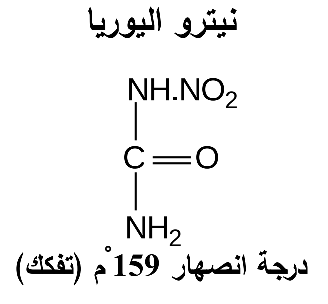
من المفروض أن استخدام نيترو الغوانيدين في خليط مصهور مع ثلاثي نيترو التولوين يأخذ شكل بلورات كبيرة جداً . ولهذا السبب تضاف مادة غروانية إلى محلول نيترو الغوانيدين الذي يسمح له بالتبلور ببطء شديد.

وفي الطريقة المذكورة أعلاه ، تستخدم كمية 136 كغ من نيترات الغوانيدين و300 كغ من 98 ٪ من حض الكبريت لإنتاج 100 كغ من نيترو الغوانيدين .

هنــاك طريقــة أخــرى مــن أجــل تحضــير نيتــرو الغوانيــدين وهــي طريقــة Marqueyrol و Lorietle والمـذكورة مسـبقاً . وبالنسـبة لــubertien يتشـكل نيترو الغوانيدين بواسطة التفاعل التالية :

حيث يتفاعل ثنائي سيان ثنائي أميد مع 60 ٪ من حمض الكبريت في الدرجة 150 ْم ليشكل كبريتات الغوانيدين والذي لا يُعزل . بل يُعالج مزيج التفاعل مباشرة بـ30٪ زيـادة مـن حمـض النيتريـك اللامـائي فـي الدرجـة 26 ْم . ويحضـر نيتـرو الغوانيدين بدرجة انصهار 257 ْم بهذه الطريقة ويبلغ المردود منه 91 ٪ .

نيترو اليوريا



درجة انصهار 159 ْم (تفكك)

يحضر نيترو اليوريا مثل نيترو الغوانيدين بواسطة تأثير حمض الكبريت على نيتـرات اليوريـا . وقـد نصـح بـه كمـادة انفجاريـة مـن قبـل Badisch و Soda-Fabrik في عام 1915 ولكن بدون نجاح وذلك لأنه لم يكن مستقراً بشكل كافي وبوجود الماء ، يتفكك في درجة حرارة أعلى بقليل من 60°م ، مع انبعاث أكسيد النيتروز ، وقد وجد Davis و Blanchard أن المحلول المائي من نيترو اليوريا أو محلوله في حمض الكبريت المركز يتحلمه إلى نيتروأميد وحمض سيانيك حسب المعادلة :

$$NH.NO_2-CO-NH_2 \rightleftharpoons NH_2NO_2 + HNCO$$

إن التفاعل قابل للعكس وذلك لأن نيترو أمين في المحلول المائي يتحد مع حمض سيانيك ليشكل ثانية نيترو اليوريا . يتفكك نيترو اليوريا بواسطة الأمونيا الغازية والتفاعل حسب رأي Watt و Makosky يستمر حسب التالي :

$$H_2NCONHNO_2 \longrightarrow HOCN + N_2O + H_2O + NH_3$$

$$HOCN + NH_3 \longrightarrow NH_4OCN \longrightarrow NH_2CONH_3$$

ويمكن لحمض سيانيك أن يتفاعل مع الأمونيا لينتج الأميليد (I) والأميللين (II)

$$3HOCN + NH_3 \longrightarrow$$

HO–C=N–C(NH₂)=N–C(OH)=N (ring) (I)

$$3HOCN + 2NH_3 \longrightarrow$$

HO–C=N–C(NH₂)=N–C(NH₂)=N (ring) (II)

بالإضافة إلى ذلك ، يتشكل بولمير ذو صيغة اختباريه $(C_5H_{11}O_5N_7)n$ والتفاعل مع الأمونيا السائلة في الدرجة −33°م يستمر بطريقة مشابهة لتلك التي ذكرها Davis و Blanchard . ومن المعتقد أن نيترو أمين (يتفكك إلى N_2O والماء) واليوريا (وبشكل واضح من حمض سيانيك من الأمونيا تتشكلان عندئذ) .

إن تأثير الأمونيا على نيترو اليوريا لا يؤدي إلى تشكل نيترو غوانيدين . وقد أوضح T.urbanski و Kapuscinski و Woj ciechowski أن نيترو اليوريا

هي مادة انفجارية قوية جداً وهي أقوى من نيترو الغوانيدين ويبلغ تمدد كتلتها الرصاصية حوالي 310سم^3 .

وكنيترو أمين أولي يمكن لنيترو اليوريا أن تشكل أملاح ، وقد وجد T.urbanski أن أملاح الفضة والزئبق تكون أكثر حساسية للارتطام من نيترو اليوريا نفسه ولكن ليس لها ميزات بدء .

مركبات النيترو أمين الأليفاتية الأخرى

ثنائي نيترو ميثيل أوكساميد (MNO)

$$\begin{array}{l} CO.N(NO_2)(CH_3) \\ | \\ CO.N(CH_3)(NO_2) \end{array}$$

درجة انصهار 124°م

تم تحضير هذه المادة من قبل Franchimont وذلك بواسطة تأثير حمض النيتريك اللامائي على N- ثنائي ميثيل أوكساميد . يستحصل على الأخير بسهولة بواسطة التفاعل المتبادل لميثيل الأمين مع الميثيل أو أوكسالات الإيثيل:

$$\begin{array}{l} COOR \\ | \\ COOR \end{array} + 2NH_2CH_3 \longrightarrow \begin{array}{l} CONHCH_3 \\ | \\ CONHCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CON(NO_2)-CH_3 \\ | \\ CON(NO_2)-CH_3 \end{array}$$

إن ناتج نيترة ثنائي ميثيل أوكساميد يكون ذواباً في حمض النيتريك وينفصل بواسطة صب المحلول على الماء . كما يتفكك عند المعالجة بحمض الكبريت المركز أو عند الغلي بالأمونيا المائي أو محلول هيدروكسيد الباريوم مشكلاً ملح

ميثيل نيترو أمين المماثل ، وبشكل مماثل يؤدي الغلي المستمر لفترة طويلة في الماء إلى تفكك كامل وتام ، مع تشكل حمض أوكساليك وميثيل نيترو أمين .

وعلى الرغم من أنه يتحلمه بسهولة فإن استقراريته الكيماوية تكون عالية . وقد أكد Haid ، Becher ، Dittmar أن ثنائي نيترو ثنائي ميثيل أوكساميد مثل ثلاثي نيترو التولوين ، والتتريل tetryl , والبنتا ثريل Penthrile لا يبعث أكاسيد النيتروجين عند تسخينها في الدرجة 100°م لمدة 30 يوماً .

كذلك وجد T.urbanski أن المادة تكون حساسة بشكل طفيف للارتطام ، ولا تنفجر عند ارتطام 5 كغ وزناً بها والتي تهبط من ارتفاع 90سم . وقد حدد T.urbanski معدل ونسبة التفجير لثنائي نيترو ثنائي ميثيل أوكساميد في أنبوب صفحي قصديري بقطر 21ملم .

كثافة 0.87	6500م/ثا .
كثافة 1.22	6440م/ثا .
كثافة 7.33	7130م/ثا .

وقد كان التمدد لكتلة الرصاص 370 سم^3 .

فحص T.urbanski إمكانية خلط ومزج هذه المادة مع الـ Penthrite (PETN) وحمض البكريك لخفض نقاط الانصهار لهذه المواد الانفجارية ، ويشكل ثنائي نيترو ثنائي ميثيل أوكساميد خلطات تصلبية مع الـ Penthrite وحمض البكريك حسب التالي :

مع 37 % من Penthrite	بدرجة انصهار 100.5°م .
مع 45 % من حمض البكريك	بدرجة انصهار 78.6°م .

ثنائي نيترو ثنائي إيثيل أوكساميد

$$\begin{array}{l} CO.N(NO_2)(C_2H_5) \\ | \\ CO.N(C_2H_5)(NO_2) \end{array}$$

بدرجة انصهار 34 – 35°م

وبشكل عام لهذه المادة نفس الميزات الكيماوية كما هو الحال بالنسبة لنظير ثنائي الميثيل المذكور أعلاه ، وهو مادة انفجارية أضعف من مشتق ثنائي ميثيل ويظهر فقط حساسية طفيفة للارتطام (أقل من ثلاثي نيترو تولوين) وهو يعطي تمدداً للكتلة الرصاصية يقدر بـ 220سم^3 .

ثنائي نيترو ثنائي ميثيل سلفاميد :

$$\begin{array}{l} N(NO_2)(CH_3) \\ | \\ SO_2 \\ | \\ N(CH_3)(NO_2) \end{array}$$

بدرجة انصهار 90°م

تم تحضير هذه المادة من قبل Franchimont من ثنائي ميثيل سلفاميد المستحصل عليه بواسطة التفاعل المتبادل لميثيل الأمين وكلور سلفوريل .

$$SO_2Cl_2 + 2NH_2CH_3 \longrightarrow SO_2(NH_2CH_3)(NHCH_3) \longrightarrow SO_2(NCH_3NO_2)(NCH_3NO_2)$$

تتم النيترة بزيادة كبيرة من حمض النيتريك اللامائي (10 أجزاء من الحمض إلى جزء واحد من سلفاميد) . يترسب المنتج بواسطة صب محلول حمض النيتريك على الماء ، وهو يذوب بصعوبة في الماء وبشكل متوسط في الكلوروفورم والبنزين وبسهولة في الكحول الساخن كما أنه يشتعل في الدرجة 160°م ، وهو إلى جانب ذلك مادة انفجارية قوية ، وذلك كما أكد Naoum ويبلغ تمدد كتلة الرصاص 395سم^3 أي يكون مماثلاً لتمدد كتلة رصاص التتريل إلا أنه يتصف بمميزة سيئة تتمثل في الحساسية العالية للارتطام .

ثنائي نيترات ثنائي نيترو ثنائي إيثانول أمين (DINA) :

$$NO_2 - N(CH_2CH_2ONO_2)_2$$

بدرجة انصهار 49.5 – 51,5°م

في فترة ما بين الحربين كان هناك اهتماماً خاصاً باستيرات النيتريك لكحولات أمينو وأميدو . وقد كان أبسط هذه الأستيرات هو ناتج نيترة ثنائي إيثانول أمين أي : ثنائي نيترات نيترو ثنائي إيثانول أمين . وقد وصف wright طريقة التحضير , وكذلك فعل Chute و Herring و Toombs . فقد عالجوا ثنائي إيثانول الأمين مع مزيج من حمض النيتريك وبلا ماء حمض الخل بوجود كلور الهيدروجين كوسيط . وبدلاً من كلور الهيدروجين ، قد تستخدم أملاحه مثل كلور الزنك ويبلغ المردود حوالي 90% ولكنه أقل بدون وسيط .

إن المادة انفجارية بشكل قوي وهي مشابهة لنيترو الغوانيدين من هذه الناحية وهي قادرة على تحويل نيترو سيلولوز إلى هلام أو جيل وبالتالي يمكن استخدامها بدلاً من نيترو غليسيرين في الوقود الدفعي .

Dinitro di-(*B*- Hydroxyethyl)- oxamide dinitrate (NENO) :

$$\begin{array}{l} \qquad\quad NO_2 \\ \qquad\quad | \\ CO - N - CH_2CH_2ONO_2 \\ | \\ CO - N - CH_2CH_2ONO_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad NO_2 \end{array}$$

بدرجة انصهار 88°م

لقد حضر هذه المادة Hertz الذي أوصى بها كمادة انفجارية ويمكن الحصول عليها من استر الأوكساليك بواسطة التفاعلات التالية :

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{2NH_2CH_2CH_2CH_2OH} \begin{array}{l} CONHCH_2CH_2OH \\ | \\ CONHCH_2CH_2OH \end{array} \xrightarrow{\text{نيترة}} (II)$$

وفي مجال القوة الانفجارية ، تحتل موقعاً متوسطاً بين الـ Penthrite والتتريل ويبلغ تمدد الكتلة الرصاصية 450سم^3 . وبالنسبة لـ Domanski و Mieszkis أن معدل ونسبة التفجير عند كثافة تحميل تبلغ 0.93 في أنبوب ورقي بقطر 10ملم يبلغ 5200 م / ثا تحت نفس الشروط يكون معدل التفجير لـ Penthrite تقريباً 6000 م / ثا .

وجد Cook أن معدل ونسبة التفجير تبلغ 5530 م / ثا عند كثافة تحجمية تبلغ 1,0وتكون المادة شبيهة بالتتريل من حيث حساسيتها للارتطام أما استقراريتها الكيماوية فهي أقل بشكل ضئيل من حساسية التتريل وتتراوح درجة اشتعاله من 165−170°م وعلى الرغم من الميزات العديدة فإنه لم يكن هذه المادة تطبيق عملي وذلك بسبب الكلفة العالية .

: Dinitrodimethyl diamide of Tartaric Dinitrate

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad NO_2 \\ \quad\quad\quad | \\ CO — N — CH_3 \\ | \\ (CHONO_2)_2 \\ | \\ CO — N — CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad NO_2 \end{array}$$

بدرجة انصهار 114ْم (تفكك)

حضر T.urbanski هذه المادة بواسطة نيترة ثنائي نيترو ثنائي ميثيل ثنائي أميد لحمض الطرطريك مع خليط من حمض النيتريك وبلا ماء حمض الخل في درجة حرارة دون −2°م . كذلك يكون قادراً على جلتنه نيترو السيللوز (أي تحويله إلى هلام أو جلاتين) .

وهو مادة انفجارية قوية جداً (يبلغ معدل التفجير عند كثافة 0.80 في طلقة يبلغ قطرها 10 ملم حوالي 4060 م / ثا ويبلغ تمدد كتلة الرصاص 390 سم^3) إلا أنه ليس مستقراً بشكل كافي ووافي وذلك لأن درجة اشتعاله تكون أعلى بقليل من درجة انصهاره ، وهو إلى جانب ذلك حساس جداً للارتطام مثل نيترو جليسرين .

Dinitro di-(B Hydroxy ethyl) Sulphamide dinitrate

$$
\begin{array}{l}
\quad NO_2 \\
\quad | \\
\quad N - CH_2CH_2ONO_2 \\
/ \\
SO_2 \\
\backslash \\
\quad N - CH_2CH_2ONO_2 \\
\quad | \\
\quad NO_2
\end{array}
$$

وصف Herz طريقة تحضير هذه المادة بواسطة تأثير إيثانول أمين على كلور السلفوريل وتتبع بنيترة لثنائي هيدروكسي إيثيل سلفاميد الناتج .

وبالنسبة للميزات الإنفجارية والقوة الإنفجارية فإنها شبيهة بـ Dinitrodi-(B Hydroxyethyl) - oxamide المذكور أعلاه .

لفصل الثالث

نيتر أمينات العطرية

التتريل Tetryl

إن الممثل الرئيسي لنيتر أمينات العطرية هو مشتق ثلاثي النيترو لفينيل ميثيل نيترو أمين التتريل وهذا هو 2،4،6 ثلاثي نيترو فينيل ميثيل نيتر أمين أو بكريل ميثيل نيتر أمين أو N- 2،4،6 رباعي نيترو -N- ميثيل الأنيلين .

يستخدم التتريل بشكل واسع كمادة انفجارية وهو معروف تحت أسماء متعددة منها : pyronite ، التتريل ، tetralita . لقد عرف التتريل منذ عام 1877 ، واستخدم كمادة انفجارية منذ عام 1906 ، وخلال الحرب العالمية الأولى وبسبب قوته الانفجارية وحساسيته للبدء فقد استخدم في ملئ كبسولات التفجير وما زال يستخدم لنفس الغرض ، مع انخفاض في نسبة استخدامه وذلك بسبب بدء إنتاج وتقديم PETN و Cyclonite ، وخلال الحرب العالمية الثانية تم الاستفادة من التتريل كمكون في الخلطات الانفجارية العالية . وقد كان Merten هو أول من حصل على التتريل في عام 1877 بواسطة تأثير حمض النيتريك المدخن على محلول ثاني ميثيل الأنيلين في حمض الكبريت أو بواسطة غلي محلول ثاني نيترو ثاني ميثيل الأنيلين في حمض النيتريك المدخن . وبعد ذلك حضره Michler بواسطة تأثير حمض النيتريك المدخن على أملاح ثاني ميثيل الأنيلين الرباعية ، إلا أنه ولا واحد من هؤلاء العلماء قد أعطى البنية الصحيحة للمنتج ، وبعد ذلك شرح Romburgh بدقة أكثر شروط وظروف تشكل التتريل من ميثيل وثاني ميثيل الأنيلين كذلك قام بإيضاحها وبعد ذلك أثبت على بنيتها بواسطة تصنيعه من ميثيل نيترأمين البوتاسيوم وكلور البكريك .

نيترة ثاني ميثيل الأنيلين :

إن نيترة ثاني ميثيل الأنيلين تؤدي إلى أكسدة مجموعة واحدة من مجموعات الميثيل إلى مجموعة كربوكسيل والتي لا ترتبط بقوة بالنيتروجين والتي تتفكك بسهولة كثاني أكسيد الكربون .

وهكذا فإن نيترة ثاني ميثيل الأنيلين يستمر ، وتتبعث غازات حاوية على NO و NO_2 نتيجة اختزال حمض النيتريك وعلى CO_2 (من مجموعة الميثيل -N المؤكسدة) ، ويمكن تمثيل آلية التفاعل حسب التالي :

II

III

IV

V

I

وفـي الواقـع ، كـل المـواد المتوسـطة المشـار إليهـا أعـلاه باسـتثناء المنـتج الافتراضـي (III) قـد تـم عزلهـا عـن كتلـة التفاعـل ، وتـدل أحـدث دراسـة لــ Clarkson ، Holden و Malkin أن التفاعل يستمر إلى حد ما بشكل مختلف ومتباين . وفي الحقيقة إن مشتق ثاني نيترو (II) والذي يخضع لإزالة ميثلة للمادة (IV) يتشكل أولاً وبعد ذلك تتم أيسومرة نيتر أمين VI إلى مشتق ثلاثي نيترو (V) وذلك قبل أن تتم نيترة الأخير إلى التتريل :

$$\underset{(IV)}{C_6H_3(NO_2)_2NHCH_3} \longrightarrow \underset{(VI)}{C_6H_3(NO_2)_2N(NO_2)CH_3} \longrightarrow \underset{(V)}{C_6H_2(NO_2)_3NHCH_3} \longrightarrow \underset{(I)}{C_6H_2(NO_2)_3NHCH_3}$$

(IV) (VI) (V) (I)

إن الخطوة (V) إلى (I) قابلة للعكس وإذا ذاب التتريل في حمض الكبريت المركز وسمح لـه بالتوقف فإن مجموعة النيترو -N- تطرد ويتشكل ثلاثي نيترو ميثيـل الأنيلـين (V) انظـر (ص5) . إن الموازنـة الاختباريـة مـن أجـل تحضـي التتريل من ثاني ميثيل االأنيلين هي كالتالي :

$$C_6H_5(CH_3)_2 + 10HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3N(NO_2)CH_3 + 6NO_2 + CO_2 + 8H_2O$$

تفحـص Hodgson و Turner مفعـول وتـأثير التراكيـز المتنوعـة لحمـض النيتريك لوحده على ثـاني ميثيـل الأنيلـين وذلـك بمعالجـة 5غ من الأخيـر علـى مستوى مخبري .

كذلك حضروا التتريل بواسطة معالجة ثاني ميثيل الأنيلين بـ 20 ضعف حجم حمض النيتريك وبوزن نوعي 1.52 في الدرجة −5 إلى 0°م . كذلك حصلوا على

منتج منيتر بشكل متدني وذلك باستخدام حمض النيتريك ذو الوزن النوعي 1.42 وفـي الدرجـة 0ْم . وقـد وجـد العلمـاء الآخـرون مثـل (Holden ، Clarkson ، Malkin) أن هذا المنـتج هـو N- 4،2 ثلاثـي نيتـرو إيثيـل الأنيلين . وفـي درجـة حرارة الغرفـة يستمر التفاعل بشدة ويحدث تفكك مع ميل نحـو الانفجـار وبسـهولة فـي جهـاز النيتـرة . ويعطـي حمـض النيتريـك ذو التراكيـز المنخفضـة وبـوزن نـوعي 1.34 و1.254 مركب 4،2– ثاني ميثيل الأنيلين في الدرجة 0°م وبمردود كمي . وعنـد درجـات حـرارة عاليـة ، حصـلوا علـى مـزيج مـن هـذا المركـب مـع 4،2 ثـاني نيتـرو ميثيـل الأنيلـين . يسـيطر الفعـل المؤكسـد لحمـض النيتريـك عنـدما لا تـزال تستخدم تراكيز منخفضة بوزن نوعي 1.12 . وفي هذه الحالة ، والتي تحدث عنهـا أصــلاً Mertens (الــذي اقتــرح بنيــة وتركيبــاً خاطئــاً) والتــي شــرحها بإســهاب Romburgh يتشكل َ5،5،َ3،3 رباعي نيترو رباعي ميثيل البنزيدين وكذلك 4،2 ثـاني نيتـرو ثـاني ميثيـل الأنيلـين ، لا يتفاعـل حمـض النيتريـك ذو الـوزن النـوعي 1.024 مع ثاني ميثيل الأنيلين ، ولكن بوجود أكاسيد النيتريك أو $NaNO_2$ فإنـه يؤدي إلـى تشكل P- نيتـروزو ثـاني ميثيـل االأنيلين ومؤخراً أوضـح T.Urbanski وSemenczuk أن التتريـل قـد يحضـر بشـكل آمـن بواسـطة نيتـرة ثـاني ميثيـل االأنيلين مـع حمـض النيتريك ذو الوزن النوعي 1.40 . وهنـاك إجراءات احتياطيـة من أجل الأمان والسلامة يجب الأخذ بها وهي :

(1) استخدام كمية كبيرة من حمض النيتريك

$$\frac{\text{حمض النتريك}}{\text{ثاني ميثيل الأنيلين}} = 40\ Ca$$ وزناً .

(2)يتم التفاعل على مرحلتين : في المرحلة الأولى يذاب ثاني ميثيل الأنيلين في حمض النيتريك ولا يسمح لدرجة الحرارة أن تتجاوز 7ْم . بعد ذلك ترتفع تدريجياً إلـى الدرجـة 80ْم وعنـدما يهدأ التفاعل الشديد والعنيـف يسخن المزيج فـي الدرجـة 90ْم وعند التبريد يُرسب المحلول بلورات من التتريل وللحصول علـى ترسب كامل

للمنتج ، قد يضاف الماء إلى المحلول ، يبلغ الناتج والمردود من التتريل 78٪ يمكن إنجاز التفاعل بواسطة إذابة ثاني ميثيل الأنيلين أولاً في زيادة من حمض النيتريك وبوزن نوعي 1.40 وتبلغ الوزنية لحمض النيتريك إلى ثاني ميثيل الأنيلين تقريباً 1:15 ، بعد ذلك تضاف زيادة من حمض النيتريك بوزن نوعي 1.50 إلى هذا المحلول وذلك حتى تصبح النسبة الوزنية الأخيرة تقريباً 1:25 ، وأخيراً استمر كما هو مذكور أعلاه . وبهذه الطريقة يستحصل على التتريل بدرجة انصهار 129.5 °م وبمردود تقريبي يقدر بـ 83 ٪ . إن هذه الطريقة تكون مناسبة من أجل التشغيل المستمر في سلسلة من أجهزة النيترة الصغيرة . ويحتفظ بدرجة الحرارة العالية في كل جهاز نيترة متعاقب أو تالي وتتراوح هذه الدرجة من 5 إلى 90 °م . وبهذا الشكل من تقسيم الإنتاج بين عدد كبير من أجهزة التفاعل يمكن التوصل إلى درجة مقبولة من الأمان والسلامة . وقد وجد Urbanski و Semenczuk أن التتريل المحضر بحمض النيتريك لوحده يكون ذو درجة نقاوة عالية وقد يكون سبب ذلك أنه لا يتلوث بـ 2،4،6 ثلاثي نيترو N- ميثيل الأنيلين المتشكل من التتريل كنتيجة لفقدان مجموعة النيترو -N عند التسخين مع حمض الكبريت الموجود في مزيج نيترة عادي . وبتطوير طريقتهما ، حصلا على طريقة لنيترة ثاني ميثيل الأنيلين بحمض النيتريك لوحده وبوجود مذيب عضوي غير فعال بالنسبة لحمض النيتريك . ولهذه الطريقة ميزتان : بواسطة تخفيف حمض النيتريك بالمذيب ، يتم تعديل منهج وطريقة التفاعل وباستخدام مذيب ذو درجة منخفضة نسبياً مثل الكلوروفورم ، وينشأ وسط ترموستاتي ، والذي يُحد من درجة حرارته بواسطة درجة غليان المذيب . و في عام 1938 قام Shorygin و Topchiyev بنيترة ثاني ميثيل الأنيلين بمحلول من ثاني أكسيد النيتروجين في الكلوروفورم ولكنهما حصلا فقط على 4− نيترو ثاني ميثيل الأنيلين مع كمية صغيرة من p- نيترو ثاني ميثيل الأنيلين. ولا يحدث أي عملية إزالة مثيلة لمجموعة N- ثاني ميثيل أمينو . وقد وجد Semenczuk و T.ubanski أنه يمكن استخدام المذيبات

التالية : ثاني كلورو ميثان كلوروفورم ، رباعي كلور الكربون ورباعي كلورو إيثان . كما أن طريقة نيترتهم تتألف من تقديم محلول من ثاني ميثيل الأنيلين إلى حمض النيتريك المدخن المخفف بنفس المذيب مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة عند 5°م تقريباً. بعد ذلك يسخن ويدفأ المزيج بحذر إلى 40°م . وعند الاقتراب من درجة الحرارة هذه ، يحدث انبعاث كبير وقوي لثاني أكسيد النيتروجين وترتفع درجة الحرارة . وعندما يستخدم الكلوروفورم أو ثاني كلورو ميثان يقطر المذيب في الدرجة 61°م والمحلول المتبقي الخالي من المذيب ، يسخن إلى الدرجة 80°م حتى يتكون لون برتقالي فاتح ، وعندما يكتمل التفاعل ، يضاف الماء لترسيب التتريل ويكون المردود عالياً ويبلغ حوالي 98 ٪ من المردود النظري كما أن نقاوة المنتج كانت مرضية ومقنعة جداً ، بدرجة انصهار 129°م . وعندما استخدم رباعي كلوريد الكربون ، ثم إزالته وإبعاده إما بواسطة الصفق أو بواسطة التقطير عند حوالي الدرجة 77°م . كما يجب إزالة المذيبات ذات درجة الغليان المرتفعة مثل رباعي كلورو إيثان فقط بواسطة الصفق ، والذي يتلوه عملية تخفيف لطبقة الحمض بالماء وذلك كما ذكرنا أعلاه . كذلك أوضح Semenczuk و T.urbanski أن ثاني ميثيل الأمين يمكن نيترجته إلى التتريل بواسطة مزيج من حمض النيتريك مع حمض الخل أو بلا ماء حمض الخل ويؤكد Orton أن ثاني ميثيل الأنيلين لا يعطي مشتقات نيترو -N ، عندما يتفاعل مع مزيج من حمض النيتريك مع بلا ماء الخل أو حمض الخل وقد حصل ، فقط على 2،4 ثاني نيترو ميثيل الأنيلين .

استخدم Semenczuk و T.urbaski نسب متعددة من حمض النيتريك وبوزن نوعي 1.50 إلى بلا ماء الخل أو حمض الخل . وقد تم الحصول على نتائج أفضل عندما استخدمت النسبة الحجمية التالية :

$$\frac{\text{حمض النيتريك}}{\text{بلاماء حمض الخل أو حمض الخل}} = \frac{50}{50}$$

إن التفاعل التلقائي الذي يحدث بعد تقديم ثاني ميثيل الأنيلين إلى مزيج النيترة يؤدي بدرجة الحرارة إلى الارتفاع إلى حوالي الدرجة 40°م . وبعد أن يهدأ التفاعل ، يكون من الضروري تسخين مزيج التفاعل ويتم الاحتفاظ به عند الدرجة 80°م وذلك حتى يكتمل التفاعل . يضاف الماء إلى محلول التفاعل المبرد ويترسب N- 6،4،2 رباعي نيترو ميثيل الأنيلين . يبلغ المردود 90% من المردود النظري .

"**نيترة ثاني نيترو ميثيل الأنيلين**" :

إن شروط وظروف نيترة ثاني نيترو ميثيل الأنيلين بحمض النيتريك قد درسها مؤخراً Lang . وقد شرح ذلك من أجل تقديم مجموعة النيترو -N ، ومن الضروري استخدام حمض النيتريك بتركيز يفوق 70% . بعد ذلك تستمر النيترة حسب التالي :

H_3C, H, N, NO_2, NO_2 — HNO_3 70% → H_3C, H, N, NO_2, NO_2

(IV) (VI)

وبوجود ثاني أكسيد النيتروجين يستمر التفاعل بشكل مختلف ويتشكل مشتق النيتروزو -N وعندما تستخدم 99% من حمض النيتريك مع NO_2 ، ينتج مزيج من مشتق ثاني وثلاثي نيترو نيتروزو بينما يعطي 40% من حمض النيتريك فقط مشتق ثاني النيترو .

H_3C, H, N, NO_2, NO_2 — NO_2 + HNO_3 90% → H_3C, NO, N, NO_2, NO_2 ; H_3C, NO, N, O_2N, NO_2, NO_2

H_3C, NO

إن نيترة 2،4 ثاني نيترو ميثيل الأنيلين إلى التتريل بحمض النيتريك لوحده قد درست من قبل Issoir و Burlet . وقد وجد هذين العالمين أن النيترة قد تتم بواسطة حمض النيتريك وبوزن نوعي 1.44 (75% تركيز) وفوق ذلك . وعند استخدام حمض النيتريك بوزن نوعي 1.44 – 1.46 (75–80 % تركيز) يجب الاحتفاظ بدرجة حرارة النيترة فوق 70°م . وقد تكون درجات الحرارة النهائية أدنى من ذلك وذلك إن كان التركيز النهائي للحمض في جهاز النيترة أعلى من 85% فمثلاً ، عند استخدام 95% من حمض النيتريك (بوزن نوعي 1.50) بكمية كهذه ، فإنه عند نهاية التفاعل (النيترة) يكون التركيز أقل من 85% ومن المهم الاحتفاظ بدرجة الحرارة عند 50°م خلال الفترة الأخيرة .

حصل العلماء على ترسب كمي التتريل وذلك بواسطة تخفيف محتويات جهاز النيترة إلى 50–55% من نسبة تركيز HNO_3 . إن التتريل عملياً يكون غير ذواب في حمض مخفف كهذا ، وبالتالي فالترسب يكون كميَّاً . إن التتريل المحضر بهذه الطريقة يكون ملوثاً بالمواد التالية :

(آ)– كلورو ثاني نيترو البنزين الذي يرد في ثاني نيترو ميثيل الأنيلين المستحصل عليه بواسطة تأثير ميثيل الأمين على كلورو ثاني نيترو البنزين

(ب)– 2،6 ثاني نيترو ميثيل الأنيلين الذي يلوث كذلك نيترو ميثيل الأنيلين

وقد وجد Issoire و Burlet أن 2،6 ثاني نيترو ميثيل الأنيلين تتم نيترته بصعوبة كبيرة أكثر من الأيسومر 2،4 . من أجل الحصول على التتريل من الأيسومر 2،6 ، يجب أن تتم النيترة بحمض النيتريك ذو الوزن النوعي 1.50 أي ذو التركيز الأعلى من 95% .

إن انبعاث الحرارة الناشئ عن تقديم مجموعة النيترو إلى ميثيل الأنيلين حسبها Garner و Abernethy حسب التالي : وذلك عند انتقال وتحول كل من :

ميثيل الأنيلين إلى p نيترو ميثيل الأنيلين 36.4كالوري/مول .

p- نيترو ميثيل الأنيلين إلى 2،4 ثاني نيترو ميثيل الأنيلين 25.5كالوري/مول.

2،4 ثاني نيترو ميثيل الأنيلين إلى 2،4،6 ثلاثي نيترو ميثيل الأنيلين 11.9كالوري/مول

2،4،6 ثلاثي نيترو ميثيل الأنيلين إلى التتريل 1.0كالوري/مول .

المنتجات الثانوية المتشكلة خلال تحضير التتريل :

بعيداً عن التتريل يمكن إيجاد عدد من المواد في منتجات ونواتج التفاعل . ومن بينهم 2،3،4،6 رباعي نيترو فينيل ميثيل نيتر أمين ، m نيترو التتريل (VII) وقد تحدث عن هذا المركب العالم Romburgh الذي اعتقد أن n- نيترو تولوين يتشكل بسهولة عندما يحضر التتريل من ميثيل الأنيلين . وذلك بسبب حقيقة أن مجموعة النيترو توجه إلى موقع ميتا بواسطة مجموعة ميثيل أمينو .

تتحلمه مجموعة نيترو في موقع ميتا بسهولة في الماء متحولة إلى مجموعة فينوليك مع تشكل مشتق نيترو لـ N- ميثيل m- أمينو فينول (VIII) وبما أن ثاني ميثيل الأنيلين التقني (الصناعي) يحتوي على كمية معينة من ميثيل الأنيلين لذلك فإن منتج نيترجته يحتوي دوماً على كمية صغيرة من المنتج VII.

وهذه المادة قد تزال بواسطة الغلي في الماء وذلك من أجل حلمهته إلى المركب VIII ، ومؤخراً قام Romburgh و Schepers بتوضيح أن تلك المادة VII تتشكل كذلك من ثاني ميثيل الأنيلين وذلك إن تمت النيترة بوجود زيادة كبيرة من حمض الكبريت (بنسبة 20 ضعفاً بالنسبة لثاني ميثيل الأنيلين) ومن الواضح أن وجود هذه المادة يكون غير مرغوباً فيه وذلك بسب الاستقرارية الضعيفة لمجموعة النيترو في موقع ميتا وبسبب تشكل أملاح معدنية له المادة VIII والتي تكون حساسة للارتطام . وبالنسبة لـ Desvergnes فإن ميثيل الأنيلين لا يشكل -n نيترو تتريل وذلك عندما تتم نيترته أولاً بالحموض المخففة وبعد ذلك بحموض أكثر تركيزاً . ومؤخراً أجرى Bogdal و D.smolenski بدراسات واسعة ومكثفة حول شروط وظروف تشكل m- نيترو تتريل وعلى النقيض من عمل Romburgh ، فقد اكتشفوا أن m نيترو تتريل قد تشكل بكمية كبيرة وذلك عندما تمت نيترة ثاني ميثيل الأنيلين . كما أن ميثيل الأنيلين يعطي كمية أصغر من n- نيترو تتريل تحت شوط نيترة مطابقة ومماثلة .

وبالنسبة لهؤلاء العلماء فإن شوط وظروف النيترة التالي تؤدي إلى تشكل m نيترو تتريل :

1− إن استخدمت خلطات نيترة (حموض النيتريك والكبريت) من أجل نيترة ميثيل وميثيل الأنيلين المذاب في حمض الكبريت ، فإن وجود *m* نيترو تتريل

يكون أعلى مما هو عليه عندما تتم النيترة بحمض النيتريك لوحده والأرقام التي سجلت كانت 39 % و16 % .

2- في حال انخفض تركيز مزيج النيترة فإن نسبة m التتريل nitro تنخفض وتقل بشكل ملحوظ فمثلاً : عندما يكون محتوى الماء 20-25 % فإن نسبة nitro التتريل *m* تنخفض إلى ما دون 1 % وينطبق هذا مع مبادئ Desnergens .

3- درجات الحرارة المنخفضة تفضل تشكل nitro التتريل *m*- فمثلاً عندما تتم نيترة ثاني ميثيل الأنيلين في الدرجة 65 و 0 ° م تكون النسب المطابقة (المماثلة) لـ *m*- nitro التتريل هي 11 و 30 % .

كذلك وجد كل من Bugdal و Smolnski أن نيترة ميثيل الأنيلين بخلطات نيترة أقل تركيزاً يؤدي وبسهولة إلى تشكل منتجات أكسدة . والمواد الأخرى التي تشكلت بعيداً عن التتريل هي مشتقات البنزيدين IX و X و XI .

IX تفكك في الدرجة 272ْم

X تفكك فوق الدرجة 200ْم

XI بدرجة انصهار 222ْم (مع تفكك)

إن هذه المواد غير ذوابة في البنزين وبالتالي فمن السهل إزالتها عن التتريل بواسطة التبلور في هذا المذيب . وهي منتجات بلورية دقيقة ذات لون مصفر . كما أنه يزداد مع كمية الماء الموجود في حمض النيترة وقد برهن Michler و Pattison أن N- رباعي ميثيل البنزين يتشكل بواسطة تسخين ميثيل الأنيلين بحمض الكبريت . ونفس هذه التفاعلات تحدث وبدون شك عندما تتم نيترة ثاني ميثيل الأنيلين. كذلك عزل Mertens كل المواد الثلاثة عن تفاعل حمض النيتريك بثاني ميثيل الأنيلين والمادة X و XI بواسطة معالجة ميثيل الأنيلين بحمض النيتريك وقد أوضح Van Romburgh بنية وتركيب هذه المركبات وخاصة تلك في موقع مجموعة النيترو .

إن وجود الشوائب غير المرغوب فيها مثل n- نيترو التتريل والمواد التي لا تكون ذوابة في البنزين تستدعي بالضرورة تنقية مخبرية للتتريل وتتشكل المنتجات الثانوية في بداية عملية النيترة وذلك قبل تشكل ثاني نيترو ثاني ميثيل الأنيلين (II) . كما أن نيترة ثاني نيترو ثاني ميثيل الأنيلين النقي بشكل عالي يعطي التتريل غير الحاوي على مثل هذه الشوائب .

قواعد عامة من أجل تحضير التتريل :

يستخدم ثاني ميثيل الأنيلين في العمليات الصناعية كعامل بدء وذلك لأنه من السهل الحصول عليها وهي أرخص من ميثيل الأنيلين ، بالإضافة إلى أن التتريل المحضر من ثاني ميثيل الأنيلين يكون أنقى من ذلك المحضر من ميثيل الأنيلين وبالتالي فإن تحضير التتريل من ثاني ميثيل الأنيلين يكون أكثر اقتصادية على الرغم من الاستهلاك الكبير لحمض النيتريك بواسطة ثاني ميثيل الأنيلين والذي يستهلك حمض النيتريك لأكسدة واحد من مجموعات -N الميثيل . والمردود لايكون أعلى من 80% وذلك بسبب التفاعلات الجانبية . وبما أن ميثيل الأمين المحضر من كحول الميثيل والأمونيا قد أصبح متاحاً تجارياً كما أن تحضير

التتريل من ثاني نيترو ميثيل الأنيلين والمستحصل عليه من كلورو ثاني نيترو البنزين و ميثيل الأنيلين قد استخدم وبشكل واسع .

$$\text{Cl-}C_6H_3(NO_2)_2 \xrightarrow{HN_2CH_3} \text{NHCH}_3\text{-}C_6H_3(NO_2)_2 \xrightarrow{HNO_3} \text{tetryl}$$

IV

يصل مردود نيترة ثاني نيترو ميثيل الأنيلين إلى 95 % ولذلك تعتبر هذه الطريقة أكثر اقتصادية . تتم النيترة بطريقة يقدم معها محلول ثاني ميثيل الأنيلين في حمض الكبريت إلى مزيج نيترة غني بحمض النيتريك . يستمر تفاعل النيترة بشدة وعنف ولذا من الضروري ضبط درجة حرارة التفاعل وسابقاً كان يعتقد أنه من أجل الأمان والسلامة يجب الاحتفاظ بأقل درجات الحرارة من أجل النيترة ، وبعد ذلك أصبح من الواضح أنه في درجة حرارة كهذه ، لا تقترب عملية النيترة من الكمال وتتراكم كمية كبيرة من المنتجات المنيترة بشكل ناقص ، والذي قد حادث وذلك لأنه في لحظة معينة تبدأ هذه المنتجات بالتفاعل ناشرة قدراً كبيراً من الحرارة وبهذا تُخلق إمكانية انفجار محتويات جهاز النيترة. ولهذا تعتبر درجة الحرارة المنخفضة جداً لعملية نيترة ثاني ميثيل الأنيلين يعتبر أمراً غير آمناً وغير مضموناً .

تضبط عملية نيترة ثاني ميثيل الأنيلين في الدرجة 68−72°م مع التحريك الشديد . وعادة ما تتم بواسطة الصب المتدرج لمحلول حمض الكبريت لكبريتات ثاني ميثيل الأنيلين على مزيج النيترة وبسبب درجة الحرارة المرتفعة والتحريك الشديد يستمر تفاعل النيترة في الحال ولذا لا يوجد خطر من جراء تراكم منتجات دون النيترة . وقد لفت الانتباه واحد من أقدم المعامل إلى إمكانية نيترة المنتج وذلك عندما استخدمت درجات نيترة مرتفعة وبالتالي فإنه ينصح بالاحتفاظ بدرجة

حرارة منخفضة والتي تصل إلى 30−45°م . وقد وجد أن نترجة المنتج يمكن تجنبه بواسطة التحريك الشديد والعنيف جداً في درجات حرارة مرتفعة وباستخدام خليط نيترة غني بحمض النيتريك مثل 66.5 % من HNO_3 ، 16 % من H_2SO_4 ، 17.5 % H_2O .

إن طريقة النيترة المذكورة أعلاه تكون ملاءمة من أجل الاستخدام والتطبيق في جهاز مستمر . إن تنقية التتريل تهدف إلى إزالة المنتجات الثانوية مثل مشتقات رباعي نيترو VII ، المواد غير الذوابة في البنزين والحمض المنهك الممتص بواسطة البلورات .

يغسل المنتج بالماء البارد وبعد ذلك يعالج بالماء الساخن وهذا يؤدي إلى تحول المركب VII إلى VIII ويكون الأخير غير ذواب في الماء الساخن. بعد ذلك يذاب التتريل في البنزين وتزال المكونات غير الذوابة بواسطة الترشيح . يغسل المحلول الناتج بالماء حتى يصبح خالياً من الحمض , وبالتبادل فإن التتريل قد يذاب في الأسيتون ويترسب مع الماء وأخيراً تزال الحموضة عنه .

الخواص الفيزيائية :

يتبلور التتريل على شكل بلورات والتي تصبح عديمة اللون مباشرة بعد التحضير والتبلور إلا أنها تتحول بسرعة للون أصفر تحت تأثير الضوء المنتشر.

ويكون عادة المنتج الصناعي ذو لون أصفر شاحب . ينصهر التتريل النقي كيماوياً في الدرجة 129.45 على الرغم أنه من أجل الأغراض الصناعية ، تكون درجة الانصهار 128.8 أو 128.5 مقبولة . تنتمي بلوراته إلى النظام الأحادي الميل . والمنتج المستخدم في المجالات الصناعية يجب أن يكون بلورياً من حيث الشكل ومن السهل صبه في قالب من أجل ضغطه . وبالنسبة لـ Davis فإن منتجاً بـ (مع) بلورات مختلطة ويعني بها : بلورات كبيرة وصغيرة نسبياً (الشكل 5) هو الأفضل من أجل هذا الغرض .



الشكل 5

إن مثل هذا المنتج يمكن تحضيره بواسطة طرق متعددة مثلاً : بواسطة الخلط لمادة بلورية خشنة مشتقة عن التبلور في البنزين مع مادة بلورية ناعمة ودقيقة والمستحصل عليها بواسطة ترسب التتريل مع الماء من محلول الأسيتون . والطريقة الأخرى حسب رأي Crater تتألف من صب محلول البنزين على الماء المسخن إلى حد أعلى من درجة غليان البنزين ، وبالتبادل فإن التبلور من ثاني كلورو إيثان (حسب رأي Rin Kenbach و Regad) قد يعطي صيغة مقبولة لـ التتريل . يبلغ الوزن النوعي للبلورات 1.73 بينما المنتج عندما ينصهر ويصب في قوالب فإنه يتصلب متحولاً إلى كتلة بكثافة 1.62 . وتحت ضغط 2000كغ/سم^2 يمكن الحصول على كثافة 1.71 .

إن الحرارة النوعية للتتريل هي حسب التالي : C.A.Taylorand Rinkenbach .

في الدرجة 0°م 0,213 كالوري / غ م° .

في الدرجة 20°م 0,217 كالوري / غ م° .

في الدرجة 50°م 0,223 كالوري / غ م° .

في الدرجة 80°م 0,228 كالوري / غ م° .

في الدرجة 100°م 0,231 كالوري / غ م° .

في الدرجة 120°م 0,234 كالوري / غ م° .

يعطي Belayev و Matyushko القيمة 0.225 كحرارة نوعية للتتريل .

تبلغ حرارة انصهار التتريل 20.6 كالوري /كغ وحرارة الاحتراق تبلغ 854,3 كالوري / مول ، وبالتالي فإن الحرارة المحسوبة لتشكل AH_f هي +7.5 كالوري / مول (Garner و Abernethy) . و +23.7 كالوري / مول (Kast) .

وبالنسبة لـ Prentiss فإن الضبط الحراري للتتريل في الدرجة 25°م يبلغ 0.00088 أما Belayev و Matyushko فقد أعطيا 0.00023 .

إن التتريل يكون غير ذواب في الماء كما أنه يذوب باعتدال وجيداً في الحموض المعدنية المركزة إلا أنه في الحمض المنهك تكون ذوبانيته 0.3 % وبالعكس فإن حمض النيتريك المركز يعتبر مذيباً جيداً للتتريل . وعندما يخفف محلول في حمض النيتريك المركز ببط بالماء ، وذلك بوضعه في جو طب فإنه يحدث ترسب تدريجي لـ التتريل . ويذوب التتريل بسهولة كبيرة في الأسيتون

إن ذوبانيته في البنزين تختلف وذلك بالاعتماد على فيما إذا كانت المادة مسخنة مع البنزين لتعطي درجة الحرارة (A) أو المحلول ، ومشبعة في درجة حرارة عالية ومبردة إلى درجة حرارة معينة ومعطاة (B) . إن القيم المرافقة (المماثلة) معطاة في الجدول (8) .

TABLE 8

SOLUBILITY OF TETRYL IN BENZENE

Solubility	Temperature °C				
	15	25	35	45	55
(A) Heating in 100 g of benzene	3.9	5.5	7.4	9.7	13.25
(B) Cooling a saturated solution	10.2	12.2	14.9	18.25	22.5

كما إن الاختلاف الكبير بين حالتي التوازن يُعزى إلى تشكل مذيبات التتريل مع البنزين في درجات حرارة عالية ولذوبانيتهم العالية في البنزين .

والجدول (9) التالي يبين ذوبانية التتريل في بعض المذيبات الأخرى .

TABLE 9

SOLUBILITY OF TETRYL (g IN 100 g OF SOLVENT)

Temperature °C	Water	Alcohol 95%	Carbon tetrachloride	Chloroform	Dichloroethane	Carbon disulphide	Ether
1	2	3	4	5	6	7	8
0	0.0050	0.320	0.007	0.28	1.5	0.0090	0.188
5	0.0058	0.366	0.011	0.33	–	0.0120	0.273
10	0.0065	0.425	0.015	0.39	–	0.0146	0.330
15	0.0072	0.496	0.020	0.47	–	0.0177	0.377
20	0.0075	0.563	0.025	0.57	3.8	0.0208	0.418
25	0.0080	0.65	0.031	0.68	–	0.0244	0.457
30	0.0085	0.76	0.039	0.79	–	0.0296	0.493
35	0.0094	0.91	0.048	0.97	–	0.0392	–
40	0.0110	1.12	0.058	1.20	7.7	0.0557	–
45	0.0140	1.38	0.073	1.47	–	0.0940	–
50	0.0195	1.72	0.095	1.78	–	–	–
55	0.0270	2.13	0.124	2.23	–	–	–
60	0.0350	2.64	0.154	2.65	18.8	–	–
65	0.0440	3.33	0.193	–	–	–	–
70	0.0535	4.23	0.241	–	–	–	–
75	0.0663	5.33	0.237	–	–	–	–
80	0.0810	–	–	–	–	–	–
85	0.0980	–	–	–	–	–	–
90	0.1220	–	–	–	–	–	–
95	0.1518	–	–	–	–	–	–
100	0.1842	–	–	–	–	–	–

الخواص الكيماوية :

إن التتريل يكون مقاوماً بشكل عال لتأثير الحموض المعدنية المخففة فعلى سبيل المثال ، يفشل الغليان الطويل والمستمر مع حمض الكبريت المخفف في تفكيكه ، بينما تتفكك مجموعة النيترو N- في حمض الكبريت المركز مع تشكل ثلاثي نيترو ميثيل الأنيلين (N- ميثيل بكرأميد) (V) وحمض النيتريك ويستمر التفاعل بسرعة في درجات الحرارة المرتفعة (مثلاً الدرجة 60°م وما فوق ذلك) . ولكن ببطء في درجة حرارة الغرفة . عندما يكون المحلول في حمض الكبريت في تماس مع الزئبق فإنه يتفاعل كحمض النيتريك ، وبوجود الزئبق تختزل مجموعة النيترو N- إلى أكسيد النيتريك .

وبهذا يمكن تحديد وتعيين التتريل بشكل كمي في جهاز النيترة . عندما يغلى التتريل بمحلول من كربونات الصوديوم أو محلول مائي مخفف من هيدوكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم ، فإن مجموعة نيترو أمين تتحلمه حسب التالي :

H3C, NO2, N, O2N, NO2, NO2 —HOH→ N, O2N, NO2, NO2 —$+NH_2CH_3 + HNO_2$→

إن المنتجات المستحصل عليها هي حمض البكريك (على شكل بكرات مرافقة (مماثلة) ميثيل الأمين وحمض النيتروز (كنيتريت) . وعند التسخين مع الأمونيا الكحولية يتشكل بكراميد . (3) .

H3C, NO2, N, O2N, NO2, NO2 —NH_3→ NH2, O2N, NO2, NO2

يتحد التتريل مع الأنيلين في محلول البنزين حتى في درجة حرارة الغرفة ليشكل 2،4،6 ثلاثي نيترو ثاني فينيل أمين (XII) وميثيل نيترامين :

$$O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-N(CH_3)NO_2 + H_2N-C_6H_5 \longrightarrow$$

$$O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-NH-C_6H_5 \;(XII) + NH(CH_3)NO_2$$

بدرجة انصهار 179.5 – 180ْم

تترسب هذه المادة كبلورات حمراء ويمكن استخلاص ميثيل نيترامين من المحلول بالماء .

إن تحول التتريل إلى حمض البكريك أو ميثيل بكراميد قد يستمر تحت شروط أكثر اعتدالاً . وهكذا فقد وجد Desvergen , Farmer أن حمض البكريك يمكن أن يتشكل ببساطة بواسطة تسخين التتريل لفترة طويلة , مثلاً أن يستمر التسخين في الدرجة 120°م . وبالنسبة لبعض المؤلفين فإن التسخين في مذيبات ذات الغليان العالي (مثل الزايلين) يؤدي إلى تحول التتريل إلى N- ميثيل بكرأميد (V) وحمض البكريك مع بعض المنتجات الراتنجية والمنتجات البلورية غير الممددة .

وعندما يسخن مع الفينول ، يتحول التتريل إلى ثلاثي نيترو فينيل ميثيل الأمين (V) Romburgh ومع القصدير وحمض هيدروكلور يختزل التتريل ويتحلمه ليشكل 2،4،6 ثلاثي أمينو فينول .

يتحد التتريل مع زيادة من كبريت الصوديوم ليشكل 13% محلولاً . وحتى في درجة حرارة الغرفة تختزل مجموعات النيترو مع تشكل مادة غير انفجارية . ويستفاد من هذا التفاعل من أجل تدمير وإتلاف التتريل المتبقي . يختزل التتريل

في الدرجة 80–90°م بواسطة تأثير 10٪ من محلول سلفيت الصوديوم ليشكل منتجات غير انفجارية . وبطريقة مشابهة يتفاعل التتريل مع ثيوسلفات الصوديوم ليعطي منتجات ذات لون أصفر وغير ممددة .

كذلك درس Yefremov الأنظمة والمجموعات الحاوية على التتريل بواسطة التحليل الحراري وقد وجد أنه يشكل مركبات إضافة مع فينانثرين ، الفلورين أو التينين بنسبة مولية 1:1 والتي لا تنصهر بشكل متناسق ، كذلك يشكل مركب إضافة بنفس النسبة مع النفتالين ، بدرجة انصهار 86.8°م .

وبالنســـبة لـــ Yefremov و Khaibashev ، Civa ، C.A.Taylor و Rinkenbach فإن التتريل وثلاثي نيترو التولوين يشكل مركب إضافة بنسبة مولية تقدر بـ 1مول من التتريل إلى 2مول من ثلاثي نيترو التولوين والذي يتفكك بسهولة وينصهر في الدرجة 61.1°م (Taylor و Rinbenbach يؤكد أن درجة انصهار مركب الإضافة هي 68°م) .

يشكل كذلك التتريل مزيجاً تصلبياً عادياً مع 76.5% من ثلاثي نيترو -*m* الزايلين بدرجة انصهار 118.8°م ومع 29.5 % من ثلاثي نيترو الأنيسول بدرجة انصهار 22.8°م . وفي درجة حرارة الغرفة يظهر التتريل بأن يكون مستقراً بشكل كامل . وفي درجة الحرارة 100–120°م تتفكك مجموعة ميثيل نيترو لـ التتريل بشكل طفيف معطياً كمية معينة من فورم ألديهيد وأكاسيد النيتروجين وعند دراسة تفكك التتريل في الدرجة 120°م تحت ضغط مخفض ، وجد Farmer أنه في غضون 40ساعة ينبعث 1.5–3.0سم^3 من الغازات . كذلك قام بفحص تفككه في درجات الحرارة المنخفضة ووجد أن معامل درجة الحرارة للتفكك هو 1.9سم^3 / 5 م° . وباستكمال استقراء منحني نسبة التفكك ، درجة الحرارة ، حسب Farmer أن التفكك يستمر لمدة 40 ساعة في الدرجة 120°م , وسوف يستغرق 1700 سنة في الدرجة 20°م .

الاختبارات التي تستمر لعدة سنوات أو منحت أن 20سنة من التخزين في درجة حرارة الغرفة لا تشتمل على تغيرات قابلة للإدراك في التتريل ، كذلك لم يلاحظ أي تفكك مميز لـ التتريل في الدرجة 65°م بعد مرور 12سنة ، وفي الدرجة 75°م بعد مرور ستة أشهر وفي الدرجة 100°م بعد مرور 100ساعة .

يزداد معدل ونسبة تفكك التتريل بحدة (وبشكل تقريبي يصل إلى 50 ضعف) في درجة انصهاره . وإذا احتوى التتريل على الخلطات التي تخفض من نقطة ودرجة انصهاره ، فإنه يبدأ في التفكك في درجة حرارة منخفضة مماثلة لدرجة انصهار المزيج فمثلاً :

تزيد إضافة TNT إلى التتريل من معدل ونسبة تفككه في درجة انصهار المزيج . وقد يكون هذا بسبب الغناء من حيث الطاقة وبسبب الحالة السائلة الأقل استقراراً .

وعند دراسة آلية حركية التتريل النقي أو التتريل الحاوي على خلطات حمض البكريك في الدرجة 140–150°م توصل Hinshelwood إلى نتيجة مفادها أن تسريع نسبة ومعدل التفاعل تؤدي إلى تشكل حمض البكريك وذلك بسبب حلمهة التتريل في درجة الحرارة تلك . وكلما كانت كمية حمض البكريك كبيرة كلما كان معدل التفكك أعلى بالنسبة للتتريل المصهور .

وقد وجد Desvergnes أنه عندما يكون للتتريل درجة انصهار 128.5°م ويسخن لمدة 24ساعة في الدرجة 100°م فإن درجة انصهاره تنخفض إلى 0.4°م وبعد مرور 600ساعة من التسخين تنخفض درجة الانصهار إلى 71°م.

وعند تسخين التتريل في الدرجة 120°م وعند ضغط مخفض (بضعة ميلمترات زئبقية) ينبعث الغاز في المراحل المتقدمة من التجربة التي تتألف وبشكل كامل من أحادي أكسيد النيتروجين والكربون . وباتجاه نهاية الاختبار يتم تقديم كميات قابلة للقياس من ثاني أكسيد الكربون . كما لا يكشف عن وجود أي أكسيد نيتريك في أية مرحلة من مراحل التجربة والاختبار .

وبالنسبة لـ Van Duin فإن درجة حرارة الاشتعال للتتريل هي 196°م وعندما يسخن من الدرجة 100°م عند معدل 20°م / دقيقة فإنه حدث الاشتعال في الدرجة 187°م . وقد وجد T.urbanski وSchuck أن التتريل ينفجر عندما يسقط على سطح نحاسي مسخن :

في الدرجة 236°م بعد 6.2 ثانية .

في الدرجة 260°م بعد 2.0 ثانية .

في الدرجة 280°م بعد 1.1 ثانية .

في الدرجة 302°م بعد 0.4 ثانية .

في الدرجة 310°م : بشك فوري ولحظي .

وبالنسبة لـ Farmer فإن الطاقة التنشيطية للتفكك الحراري للتتريل E = 60.0 كالوري و$\log.B$ = 27.5 ويؤكد Hinshelwood حصوله على قيم مماثلة. كما ووجد A.J.B.Robertson أنه في درجات حرارة أعلى (211−260°م) تكون E = 38.0 كالوري و$\log.B$ =15.4 .

وبالنسبة لـ Szyc-Lewanska في درجات حرارة أعلى (260−300°م) تكون الطاقة التنشيطية أخفض وأدنى أي يكون E = تقريباً 20.0 كالوري (وذلك بالاعتماد على البيانات المعطاة أعلاه) . كذلك وجد Roginskii وLukin أن التتريل لا يكون عرضة للانفجار عندما يسخن في الدرجة 150°م في أمبولة مغلقة ، على الرغم من أن درجات الحرارة فوق الدرجة 150°م (أي ما بين 150 و170°م) قد تؤدي إلى انفجار والذي يكون نتيجة لسلسلة من التفاعلات التي تحدث خلال التفكك وعند التسخين المستمر لفترة طويلة .

الخواص الانفجارية :

كان Lenz هو أول من فحص الميزات الانفجارية لتتريل والذي يعتبر مادة انفجارية أكثر قوة من TNT (وتتراوح قوته وذلك بالاعتماد على طريقة البحث والدراسة المستخدمة ، ما بين 110 و 130 % من قوة TNT . كما أن

حساسيته للارتطام والاحتكاك تكون أعلى من حساسية TNT . إن التفكك الانفجاري للتتريل مثل تفكك بقية المواد الانفجارية الأخرى ، يعتمد على طريقة البدء ، الكثافة ... إلخ . وقد أعطى Haid و Schmidt الموازنة التالية من أجل تفكك التتريل في كثافة تقدر بـ 1.56 .

$$C_{24.4}H_{17.4}O_{27.9}N_{17.4} = 5.59CO + 5.91H_2O + 1.89H_2 + 0.03cmH + 0.27CH_4 + 0.6HCN + 0.58C_2N_2 + 7.82N_2 + 5.8C$$

تبلغ حرارة الانفجار 1095 كالوري / كغ ، كما أن حجم الغازات يبلغ 750ليتر/كغ أما درجة حرارة الانفجار فهي 3530 °م . وبالنسبة لـ Carlton Sutton وبالاعتماد على كثافة فإن التتريل قد ينفجر بكثافة متغيرة ومتبدلة بشكل واسع وبالتالي بقيم حرارية انفجارية مختلفة :

عند الكثافة 0.9 وأقل من ذلك بـ 935 كالوري / كغ (انفجار) .

عند كثافة 1.1−1.3 بـ 1070 كالوري / كغ .

عند الكثافة 1.45−1.71 بـ 1160 كالوري / كغ (انفجار) .

إن حساسية التتريل للارتطام كما أكد عليها العديد من العلماء قد تبلغ نسبة 70− 80 ٪ من طاقة الارتطام اللازمة لتشكيل انفجار لحمض البكريك .

وبالنسبة لعدد من العلماء فإن الطاقة الانفجارية للتتريل والتي تم تحديدها وتعيينها في الكتلة الرصاصية تختلف وتتباين ما بين 340−390سم^3 أي ما بين 114−120٪ من قيمة حمض البكريك . إن معدل ونسبة انفجار التتريل قد ذكرها عدد من العلماء وهي كالتالي :

عند الكثافة 1.0 و1.53 5450 م / ثا و7215 م / ثا . (J.Marshall)

عند الكثافة 1.0 5600 م / ثا (Cook) .

عند الكثافة 1.43 6425 م / ثا (selle) .

عند الكثافة 1.63−1.65 7200 م / ثا (Kast) .

كريات مضغوطة (هنا لا كثافة معطاة) 7230 م / ثا (Koechler) .

وقد وجد E.Jones و Mitchell أنه تحت تأثير الصاعق رقم 6 (المعياري) تنفجر شحنة من التتريل عند كثافة تحميلية تقدر بـ 0.94 وبقطر 25ملم وعند معدل ونسبة منخفضة والتي تزداد بعد مسافة معينة (لم يعطي العلماء أية قيمة) . إن القوة الانفجارية للتتريل عند كثافة تحميلية تقدر بـ 0.3 قد تم مقارنتها مع مواد انفجارية أخرى في القنبلة المانومترية من قبل Kochler الذي حدد وعين القيم الضغطية التالية والتي منها تم الحصول على درجات حرارة الانفجار.

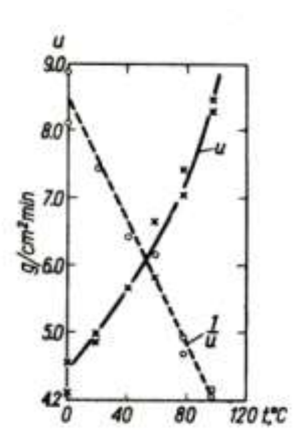
TABLE 10

Explosive	Pressure kg/cm²	Temperature of explosion °C
Tetryl	4684	2911
Picric acid	3638	2419
Trinitrotoluene	3749	2060
Trinitrobenzene	3925	2356

وعندما يحصر في أنبوب بقطر 24 ملم يكون التتريل قادراً على الإحراق وحسب رأي Andreyev وعند كثافة 0.9 ، يمكن التعبير عن معدل ونسبة احتراق التتريل حسب الموازنة :

$$\frac{1}{um} = 41.50 - 0.05\ T^{\circ}$$

ويوضح الرسم البياني التالي (الشكل 6) اعتماد um و $\frac{1}{um}$ على درجة الحرارة



وهناك ميزة هامة للتتريل وهي حساسيته للبدء بواسطة كبسولة التفجير . يعطي Martin القيم التالية لمقارنة حساسية بدء التتريل وثلاثي نيترو التولوين تحت تأثير مواد انفجارية أولية متعددة .

TABLE 11

Primary explosive	Minimum charge (grammes) for detonation of	
	Trinitrotoluene	Tetryl
Mercury fulminate	0.36	0.29
Silver fulminate	0.095	0.02
Lead azide	0.09	0.025
Silver azide	0.07	0.02

حدد W.Taylor وCope الحد الأدنى لشحنة مؤلفة من مزيج من فلمنات الزئبق (90 ٪) وكلورات البوتاسيوم (10 ٪) والضرورية من أجل تفجير خلطات من ثلاثي نيترو التولوين والتتريل (الجدول 12) .

TABLE 12

Composition of mixture per cent		Weight of initiator
Trinitrotoluene	Tetryl	g
100	0	0.25
90	10	0.22
80	20	0.21
50	50	0.20
0	100	0.19

سمية التتريل :

إن التتريل مادة سمية إذ أن استنشاق غباره يؤدي إلى ظهور أعراض تسمم كذلك فإن تركيزاً يبلغ 1.5 ملغ / م^3 لغبار التتريل في الهواء يعتبر مؤذياً وضاراً (Troup) بينما تركيز أدنى قد يكون ساماً . إن للتتريل تأثير فعال على الجلد ، وتظهر أعراض تتصف بالحساسية المفرطة ، حيث يتحول الجلد للون الأصفر والعمال العاملون في مجال الإنتاج وخاصة أولئك الذين يتعاملون بالتتريل ، يجب

أن يزودوا بثياب واقية . كما أن الأجزاء المعرضة من الجسد لغبار التتريل يجب أن تحمى بكريم واقي حاوي على 10 ٪ من بربورات الصوديوم .

بالإضافة إلى أن الحمامات اليومية تكون لازمة وضرورية . إن وجود غبار التتريل في الهواء يؤدي أحياناً إلى تهيج للقناة التنفسية العلوية ، كذلك يترافق التسمم بالتتريل بأعراض عامة مثل نقص الشهية ، دوّار ...إلخ . تظهر الأعراض في غضون 2−3أسابيع وذلك بعد البدء بالعمل بمادة التتريل . وفي حالات متعددة (60−80٪) يحدث بعض التكيف وتظهر التأثيرات السمية أقل خطورة . وقد أورد Witowski وأتباعه أنه في أحد معامل الولايات المتحدة الأمريكية وخلال الحرب العالمية الثانية ، مرض 944 من أصل 1258 عامل يعملون في معالجة التتريل بينما أصيب في معمل آخر 404 من بين 800 − 900 عامل .

تصنيع وتحضير التتريل

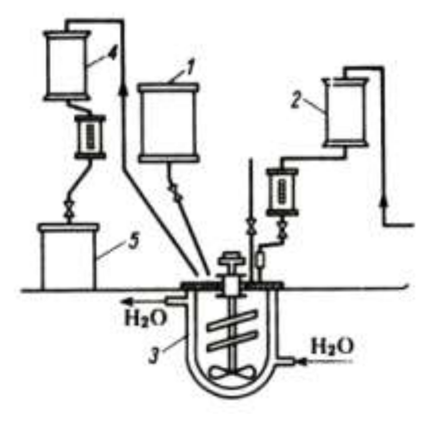
نيترة ثاني ميثيل الأنيلين :

بالنسبة لـ Sokolove يستخدم ثاني ميثيل الأنيلين من أجل تحضير التتريل ويجب أن يكون سائلاً بلون أصفر شاحب وبوزن نوعي 0.955 − 0.960 في الدرجة 15°م وبدرجة غليان 192 − 194°م وليس بأقل من 95% من المادة المقطرة ما بين الدرجة 192.7 والدرجة 193.7 °م . كما يجب ألا تحوي الماء أو الأنيلين وما يسمح به فقط كميات ضئيلة وصغيرة من ميثيل الأنيلين .

يجب أن ينقى حمض النيتريك وحمض الكبريت إلى حد لازم عادة من أجل حموض النيترة . وحمض النيتريك ذو التركيز 92 – 98 ٪ والذي لا يحوي أكثر من 3 ٪ من أكاسيد النيتريك غالباً ما يستخدم وقد يتغير تركيز حمض الكبريت ما بين 96 و 99 ٪ . كما أن مزيج النيترة يجب أن يكون غنياً بحمض النيتريك كأن لا يحتوي على أقل من 65 % من HNO_3 .

إنتاج كبريتات ثاني ميثيل الأنيلين :

في أثناء صناعة التتريل ، من العادي عدم نيترة ثاني ميثيل الأنيلين مباشرة وإنما إذابته أولاً في حمض الكبريت المركز وبعد ذلك نيترة كبريتات ثاني ميثيل الأنيلين المستحصل عليه . تستمر عملية النيترة المباشرة لثاني ميثيل الأنيلين بشكل عنيف جداً ، بحيث يمكن القيام بها ضمن الشروط والظروف المذكورة في صفحة سابقة . لقد أظهرت سنوات عديدة من الخبرة والتجربة في تصنيع وتحضير التتريل أن نسبة ومعدل حمض الكبريت بالنسبة لثاني ميثيل الأنيلين يجب ألا تكون دون 1:3 ، إذ أن كمية أصغر من حمض الكبريت قد تكون حاسمة بالنسبة لعملية النيترة (إن النيترة بواسطة الطريقة المتقطعة قد تؤدي إلى اشتعال في جهاز النيترة وذلك بسبب أن نسبة من ثاني ميثيل الأنيلين لم يتحول بشكل مسبق إلى كبريتات) . كما أن النسبة من حمض الكبريت بالنسبة لثاني ميثيل الأنيلين يجب ألا تكون عالية جداً فمثلاً التناسب 1:100 له تأثير حاسم على مردود التتريل . بينما يذوب ثاني ميثيل الأنيلين ، يجب الاحتفاظ بدرجة الحرارة ما بين 20 و40°م ولكن ليس أعلى من ذلك وذلك لتجنب سلفنة حلقة البنزين .



الشكل 7

إن مخطط وحدة إذابة ثاني ميثيل الأنيلين في حمض الكبريت (حسب رأي Sokolove موضح في الشكل "7" مع بعض التعديلات وتتألف من :

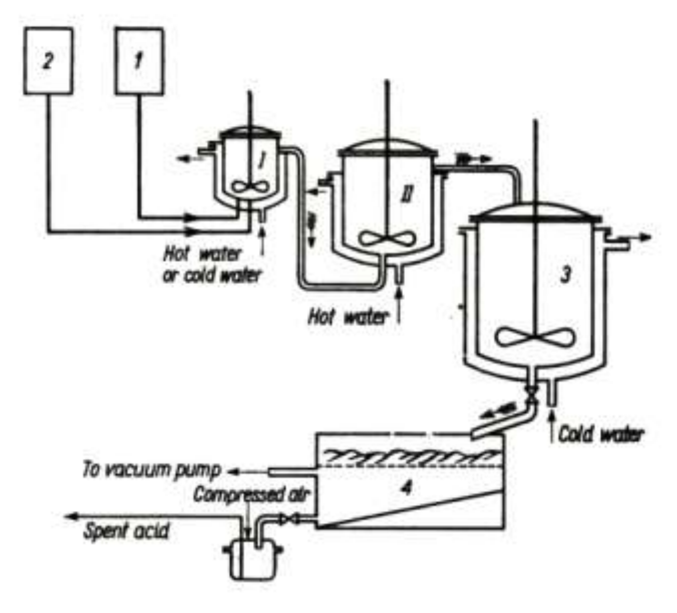
الصهريج (1) المعد من أجل حمض الكبريت والصهريج (2) من أجل ثاني ميثيل الأنيلين، حيث تصب أولاً 14.400 كغ من حمض الكبريت 96 % في المفاعل (3) وتتبع بـ 1000 كغ من ثاني ميثيل الأنيلين مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة ما بين 25 و30 °م . يصب ثاني ميثيل الأنيلين في غضون فترة تفوق 3ساعات بعد ذلك يحتفظ بها لمدة 30 دقيقة وفي الدرجة 40°م وأخيراً يبرد إلى الدرجة 20°م .

إن المحلول من كبريتات ثاني ميثيل الأنيلين المستحصل عليه هكذا ، يضخ إلى العبوة (4) حيث يجري باتجاه الأسفل إلى جهاز النيترة (5) .

قبل نيترة المحلول من كبريتات ثاني ميثيل الأنيلين يتم اختباره لمعرفة وجود ثاني ميثيل الأنيلين الحر وذلك بمعالجة عينة اختباريه بكمية كبيرة من الماء . وإن كان ثاني ميثيل الأنيلين الحر موجوداً فإن المحلول يكون عكراً . وهذه العينة تكون ذات أهمية كبيرة (أنظر أعلاه) .

النيترة :

إن الطريقة المستمرة لعملية النيترة في الدرجة 70°م هي أكثر أماناً وذات ميزات متعددة . ويظهر الشكل (8) التالي المخطط البياني لهذه العملية :



يقاس حمض النيترة في الصهريج (1) ومحلول ثاني ميثيل الأنيلين في الصهريج (2) . يقدم كلا المحلولين إلى جهاز النيترة (1) ، يضبط معدل ونسبة التدفق بحيث يَمتزج 15.4 جزء من محلول ثاني ميثيل الأنيلين في حمض الكبريت مع 9.2 جزء من مزيج النيترة المؤلف من :

HNO_3 97 % . H_2SO_4 16 % . H_2O 17 % .

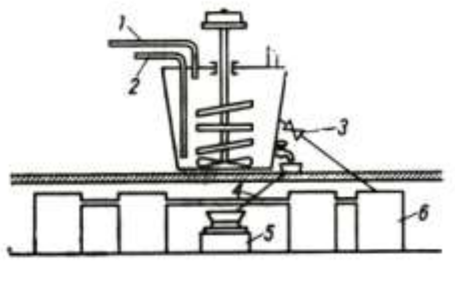
تسخن محتويات جهاز النيترة إلى درجة الحرارة 68°م وبعدها يتوقف التسخين ويحتفظ بدرجة الحرارة في جهاز النيترة في الدرجة 60°م إلى 72°م . يبرد جهاز النيترة بشكل خارجي ، وذلك إن كان ذلك ضرورياً . ومن أجل النيترة الآمنة والكافية يكون التحريك الشديد جداً لازماً للتأكد من أن السوائل المتفاعلة تمتزج بشكل آني . وبما أنه يحتفظ بالمزيج في جهاز النيترة (1) ولفترة قصيرة ، فإن التفاعل قد يكون ناقصاً وغير كاملاً . تشحن محتوياته عبر مسقط إلى مفاعل أكبر (II) المزود كذلك بمحراك . في جهاز التفاعل (II) يحتفظ بنفس درجة الحرارة (70°م) بواسطة البلورة (3) والذي يبرد فيه كل المحتويات إلى الدرجة 20°م وبعد ذلك تشحن إلى مرشح خوائي (4) . يجمع التتريل على المرشح ويمرر الحمض المنهك من أجل نزع نيترته .

وهنا كما في بقية العمليات المستمرة الأخرى ، فإنها تشتمل على تفاعلات ناشرة للحرارة وخطرة نوعاً ما ، لذا يجب اتخاذ الإجراءات الاحتياطية التالية لضمان الأمن والسلامة :

(1) ـ وشيعة تبريد من الستانلس ستيل والتي يجب أن تركب داخل النيترة لجعل عملية إزالة الحرارة أمراً ممكناً وذلك لتمكين المحتويات أن تبرد وبسرعة كبيرة (الوشيعة ليست موضحة في الشكل 8) .

(2) إن التحريك الشديد والمعدّل عليه يكون ضرورياً ولازماً . ويجب أن يزود الخلاط بمحرك احتياطي c . d يدار بواسطة بطارية وذلك لاستبدال المحرك

الأساسي في حالة حدوث عطل أو خلل . كذلك يجب تركيب أنبوب هواء مضغوط لتأمين الهواء إلى جهاز النيترة كحل أخير .



الشكل 9

وعند النيترة يَنبعث غاز ثاني أكسيد الكربون وغاز ثاني أكسيد النيتروجين وتمرر هذه الغازات إلى أبراج امتصاص الماء حيث تسترد كميات لا بأس بها من حمض النيتريك .

غسل التتريل :

يرسل المنتج المرشح في براميل من الألمنيوم من قسم النيترة إلى غرفة خاصة حيث يصب في صهريج الغسل الشكل (9) . إن الصهريج ذو السعة 1350 ليتر والمزود بخلاط قد يكون مصنوعاً من الخشب المبطن بستانلس ستيل وهو يلقم مع الماء عبر الأنبوب (1) ويسخن بواسطة الحقن المباشر للبخار عبر الأنبوب (2) . تحرك محتويات الصهريج بالماء لمدة 30دقيقة ويسمح لها بالتوقف لمدة 30 – 40 دقيقة وتصفق الطبقة المائية عبر الصمام العلوي (3) إلى عدد من صهاريج الترقيد (6) يغسل التتريل أولاً بالماء البارد وبعد ذلك بالماء عدد من المرات عند درجات حرارة متزايدة :

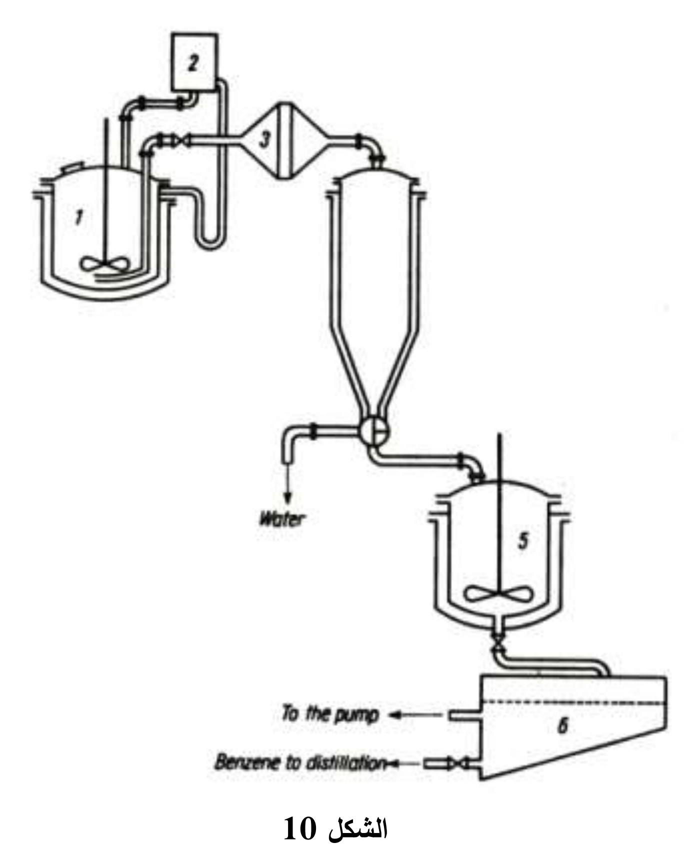
40 ، 60 ، 80 ، 90 و100°م . بعد غسل المنتج يفرغ عبر صمام عريض والقناة (4) إلى مرشح خوائي (5) . وبعد الترشيح وإزالة الماء يمرر التتريل الرطب الحاوي على 16 – 18 % من الماء من أجل البلورة . كذلك يجمع التتريل من

صـهاريج الترقيد كل عشرة أيام وقد يحتوي التتريل هذا على الرمل وشوائب ميكانيكية أخرى ولذلك يجب أن يتبلور .

يجب ألا يحتوي التتريل المغسول على أكثر من 0.015 % من الحمض . وإن كانت الحموضة أعلى فإن المنتج يغسل مرة أخرى ، يتبلور التتريل المغسول متحولاً إلى بلورات صفراء أو صفراء مائلة للأحمر .

البلورة من البنزين :

من أجل البلورة يستخدم التتريل الرطب ، المغسول حديثاً والمنزوع الحموضة ويقدم إلى العبوة (1) . (أنظر الشكل 10) المزودة بخلاط ، وغلاف تسخين ومكثف مرجع (2) . تملأ العبوة (1) بالبنزين ، بينما يستمر التحريك وذلك حتى يذوب التتريل .



الشكل 10

بعد ذلك يمرر المحلول عبر المرشح المسخن (3) . تحبس النواتج غير الذوابة في البنزين على المرشح . ويُنقل محلول البنزين المصفى ، مع الطبقة المائية إلى جهاز فصل مدفئ ومسخن (4) والذي تنفصل فيه الطبقة المائية الدنيا تحتوي الطبقة المائية على الحمض المتبقي المغسول والناتج عن محلول البنزين التتريل . ينقل محلول البنزين إلى المبلور (5) الذي تحدث فيه عملية تبلور التتريل عند التبريد ، ثم تفصل بلورات التتريل عن السائل الأم على المرشح الخوائي (6) ويجب ألا يفصل التتريل في الطارد المركزي لأن هذا يعتبر أمراً خطيراً . بعد ذلك يجفف التتريل لمدة 24ساعة في مجفف في الدرجة 55−60°م وهذه الفترة قد تنخفض إلى 12 ساعة إذا استخدم المجفف الخوائي .

كل مقاييس الأمن والسلامة الممكنة التي تستخدم عادة مع المواد الانفجارية الخطيرة والحساسة يجب أن تتم في المجفف , مثل تنظيف الأرضيات وإزالة غبار أجهزة التسخين .إن التتريل البلوري والمجفف يغربل في غرابيل هزازة وذات أرضيات نحاسية .

التبلور من الأسيتون :

قد تتم بلورة التتريل من الأسيتون بواسطة التبريد ، إلا البلورة بواسطة الترسب بالماء تكون مفضلة وذلك لأن هذا يسمح بإزالة وإبعاد كميات ضئيلة من الحمض ويعطي منتج بلوري ناعم ودقيق والذي عندما يمزج مع المنتج المحضر بواسطة البلورة من البنزين يشكل مزيج ذو تدفق حر . إن الوحدة (المصنع) حسب المبدأ تكون مشابهةً للوحدة الممثلة في الشكل (10) ما عدا وحدة الفصل التي تكون غير ضرورية كما يتطلب الأمر استخدام وعاء بلورة أكبر لاستيعاب كل من المحلول والماء المضاف . وحسب المواصفات القياسية السوفيتية WST فإن التتريل ذو الدرجة العالية يجب أن يلبي الحاجات التالية :

حد أدنى لدرجة التجمد 127.7 ° م .

الرطوبة والمادة الطيارة حد أعظمي 0.02 % .

المواد الذوابة في الأسيتون حد أعظمي 1 % .

الحموضة حد أعظمي 0.01 % .

وبالنسبة للمواصفات الأمريكية فإن التتريل ذو الدرجة العالية يمتلك الميزات والصفات التالية :

درجة الانصهار 128.5 – 129.1 °م .

الحموضة ليس أكثر من 0.08 % (H_2SO_4) .

120°م اختبار الضغط ليس أكثر من 4.0سم^3 من الغاز المنبعث في 40 ساعة .

نيترة ثنائي نيترو ميثيل الأنيلين :

حسب الطريقة الألمانية فإن التتريل يضع ويحضر على مرحلتين :

أولاً يحضر ثاني نيترو ميثيل الأنيلين وتتم نيترة هذا فيما بعد . يتم إنتاج ثاني نيترو ميثيل الأنيلين بواسطة تفاعل كلورو ثنائي نيترو البنزين مع ميثيل الأمين بوجود هيدروكسيد الصوديوم . يحضر محلول مؤلف من 300 لتر من الماء ، 1140 لتر من 35 % من محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي و1225 كغ من 25 % من محلول ميثيل الأمين المائي . يضاف هذا المحلول لفترة تتجاوز 12ساعة إلى مستعلق محرك بشدة كبيرة بوزن 2000كغ من كلورو ثنائي نيترو البنزين في 1350 لتر من الماء المسخن إلى 95 – 100°م . يحرك الكل لمدة ساعة واحدة أخرى وبعد ذلك يبرد المنتج (مع استمرار التحريك وبعد أن يكون قد سمح له بالتبلور) ، يتم طرده مركزياً .

وثاني نيترو ميثيل الأنيلين المستحصل عليه هكذا تتم نيترجته بطريقة مشابهة إلى ثاني ميثيل الأنيلين كما أن النيترة تستمر بدون انبعاث وافر للمنتجات الغازية كما أنه أقل عنفاً ويمكن ضبطه عند درجة حرارة منخفضة .

بالنسبة لـ Desseigne فإن التفاعل يتم بنسبة زيادة 20 % من HNO_3 كما أن تركيز حمض الكبريت المستخدم من أجل إذابة ثاني نيترو ميثيل الأنيلين وفي

مزيج النيترة يكون ملائماً جداً بحيث يحتوي مزيج النيترة دوماً على 16 % من الماء ، بينما يصب المحلول الكبريتي لثاني نيترو ميثيل الأنيلين في جهاز النيترة خلال عملية النيترة .

إن تركيب مزيج النيترة هو :

HNO_3	78 % .
H_2SO_4	6 % .
H_2O	16 % .

ولإذابة ثاني نيترو ميثيل الأنيلين في حمض الكبريت مزيج مؤلف من 860 جزء من الحمض المنهك من عملية النيترة السابقة 168.5 جزء من 95 % من حمض الكبريت و117.5 جزء من 20 % من الأوليوم .

أما الحمض المنهك فهو يحتوي على :

HNO_3	1.0 % .
NO_2	0.5 % .
H_2SO_4	82.5 % .
H_2O	16.0 % .

يتم تقديم محلول ثاني نيترو ميثيل الأنيلين في حمض الكبريت ببطء إلى جهاز النيترة الحاوي على مزيج النيترة تستغرق عملية الإضافة حوالي ساعة واحدة ويحتفظ بدرجة الحرارة للمزيج عند الدرجة 30°م .

يبدأ ترسب التتريل في حوالي الدقيقة العاشرة من بدء التفاعل وبعد مزج كلا المحلولين ترفع درجة الحرارة إلى 50–55°م ويحتفظ بها هكذا لمدة 40 دقيقة . إن وجود البلورات في المزيج شبه السائل يؤدي إلى تشكل لون بنفسجي والذي يتغير تدريجياً إلى لون رمادي وبعد ذلك إلى الأصفر .

يحكم على عملية النيترة بالكمال عندما يتحول اللون إلى الأصفر الشاحب . كما أن محتويات جهاز النيترة تبرد بعد ذلك إلى درجة 20°م ويرشح المنتج فوق مرشح خوائي . يسحب الحمض المنهك (1290جزء) بينما تعاد كمية 3/2

الحمض إلى عملية النيترة وكمية3/1 من الحمض تتجه إلى عملية نزع النيترة ، يضاف التتريل المرشح إلى الماء (500 جزء) المسخن بحيث تكون درجة الحرارة عند إضافة التتريل 50°م بعد ذلك يحرك المزيج لمدة 10−15 دقيقة ويرشح التتريل ويغسل بالماء البارد حتى يتحرر من الحمض (اختبار helianthine) وبعد الغسل ، يجفف التتريل عند الدرجة 70°م .

ومن 100 جزء من ثاني نيترو ميثيل الأنيلين يمكن الحصول على 138.6جزء من التتريل أي 95.3 % من المردود النظري . كما تبلغ درجة انصهار التتريل المنتج بهذه الطريقة 128.4°م . وإن كان الأمر ضرورياً يمكن إعادة بلورته . إن الاستهلاك من المواد الخام لكل 1000 كغ من التتريل هي :

720 كغ من ثاني نيترو ميثيل الأنيلين .

617 كغ من 95% من حمض الكبريت .

642 كغ من 20% من الأوليوم .

507 كغ من مزيج النيترة الحاوي على 87 % من HNO_3 و 5 % من H_2O .

165 كغ من 50 % من حمض النيتريك .

نظائر وقرائن التتريل :

2،4،6 ثلاثي نيترو 3− ميثيل فينيل ميثيل نيترامين : (ميثيل تتريل ، توليل تتريل) :

H_3C — N — NO_2 ; O_2N ; NO_2 ; CH_3 ; NO_2

بدرجة انصهار 101 − 101.5 م

حضر Romburgh هذا المنتج بواسطة نيترة N- ثنائي ميثيل *m*- تولويدين كما حصل العلماء البريطانيين عليه حسب الطريقة التالية خلال الحرب العالمية الأولى وذلك باستخدام منتج سلفنة -جاما ثلاثي نيترو تولوين وهو الأيسومر الرئيسي لـ α ثلاثي نيترو التولوين

أكد هذا المنهج من التفاعل T.urbanski وSchuck الذين وجدا أن المنتج النهائي يكون إلى حد ما أكثر استقراراً للحرارة من التتريل . يحدث الانفجار الفوري عند التماس مع سطح معدني مسخن إلى الدرجة 320°م (ينفجر التتريل في الدرجة 310°م) وهو مادة انفجارية ذات قوة انفجارية مماثلة لقوة حمض البكريك .

2،3،4،6 رباعي نيترو فينيل ميثيل نيترامين ومشتقاته :

بالنسبة لـ Romburgh يعتقد بأن هذه المادة شائبة من شوائب التتريل والتي تنشأ خلال نيترة ثنائي ميثيل الأنيلين ويكون ذلك سهلاً عندما تتم نيترة ميثيل الأنيلين وهذا بسبب حقيقة أنه منذ

بدرجة انصهار 146 – 147°م

بداية النيترة قد تأخذ مجموعة النيترو موقع meta مع الأخذ بعين الاعتبار مجموعة ميثيل الأمين . إن تشكل هذه المادة بواسطة نيترة *m* – نيترو ميثيل الأنيلين قد تم فحصه من قبل BlanKsma وكذلك فإن شروط وظروف تحوله إلى عدد من المواد الأخرى وذلك بواسطة استبدال مجموعة النيترو في موقع ميتا بمجموعات OH ، OCH_3، NH_2 ، $NHCH_3$ قد أوضحها كل من Duin , Lennep .

وهذه هي المركبات التالية :

VIII. 2،4،6 ثلاثي نيترو 3ميثيل نيترامينو فينول (بدرجة انصهار 183°م) .

XII . 2،4،6 ثلاثي نيترو 3ميثيل نيترامينو الأنيسول (بدرجة انصهار 96-97°م)

XIII . 2،4،6 ثلاثي نيترو 3ميثيل نيترامينو فينيتو (بدرجة انصهار 98-99°م) .

XIV . 2،4،6 ثلاثي نيترو 3ميثيل نيترامينو الأنيلين (بدرجة انصهار 188°م) .

وتحت التأثير المطوّل للأمونيا المركزة أكثر يتشكل 2،4،6 ثلاثي نيترو *m*- فينيلين ثنائي الأمين .

XV . 2،4،6 ثلاثي نيترو 3ميثيل نيترامينو -N ميثيل الأنيلين (انصهار **190** °م)

كل هذه المواد فحصت مع الإشارة إلى حساسيتها واستقرارها (الجدول 13) . وبسبب وجود مجموعة فينوليك ، تشكل المادة VIII أملاحاً انفجارية كما أن ملحها من الرصاص ليس له قيمة عملية وذلك لكونه مسترطباً .

تكون المادة XV عرضة لعملية نيترة أخرى مؤديةً إلى تشكل ثاني نيترامين المذكور أدناه (أو ما يسمى بثنائي تتريل) .

TABLE 13

Substance	Sensitiveness to impact Maximum height of drop (cm) not causing explosion		Ignition temperature °C	Stability
	2 kg	10 kg		
VIII	30–33	–	197	Stable at 95°C for 3 days
XII	–	15–16	198	Decomposition at 90°C after 2 hr
XIII	–	16–19	202	Decomposition at 90°C after 2 hr
XIV	43–45	–	201	Stable at 95°C for 30 days
Tetryl (standard)	50–51	14	196	Stable at 95°C for 185 days

2،3،4،5،6 بنتا نيترو فينيل -N- ميثيل نيترامين

(N- 2،3،4,5,6 هكسا نيترو -N ميثيل الأنيلين) :

O_2N, CH_3, N, O_2N, NO_2, O_2N, NO_2

أنتجت هذه المادة من قبل Blanksma بواسطة نيترة مزيج من 3،5 ثاني نيترو -N ميثيل الأنيلين و3،5 ثاني نيترو N،N ثاني ميثيل

الأنيلين . وهي غير مستقرة وتتفكك بسهولة فوق درجة انصهاره أو عندما يغلى في الماء .

2،4،6 ثلاثي نيترو 1،3 ثنائي (ميثيل نيترامينو) البنزين (ثنائي تتريل)

كان Romburgh هو أول من حضر هذا المركب الانفجاري بواسطة نيترة N،Nَ ثاني ميثيل أو N،Nَ تترا ميثيل *m*- فينيلين ثنائي أمين . كذلك تم تطوير طريقة أخرى من قبل DUIN Van و Lennep an الذي بدأ من رباعي نيترو فينيل – ميثيل نيترامين (VII) .

بدرجة انصهار 206ْم

$$\text{tetranitrophenyl-}N\text{-methylnitramine} \xrightarrow{NH_2CH_2} \text{1-}N(CH_3)NO_2\text{-2,4,6-}(NO_2)_3\text{-3-}NHCH_3\text{-benzene} \xrightarrow{HNO_3} \text{1,3-bis}(N(CH_3)NO_2)\text{-2,4,6-trinitrobenzene}$$

إن ميزاته الكيماوية مشابهة لميزات التتريل ويكون ثنائي التتريل أكثر حساسية للارتطام من التتريل (وهو ينفجر بواسطة وزن 2 كغ) يسقط من ارتفاع 21 – 26 سم مقارنة مع ارتفاع 49 – 51 سم بالنسبة للتتريل .

تبلغ درجة اشتعاله حوالي 214°م (بينما درجة اشتعال التتريل هي 196 °م) وهو أقل استقراراً من التتريل كما أن التفكك يحدث عند التسخين للدرجة 95°م لمدة 4 أيام (يتحمل التتريل لفترة 185 يوماً) .

2،4،6 ثلاثي نيترو –1،3،5 ثلاثي (ميثيل نيترامينو) البنزين (ثلاثي تتريل) :

حضر هذا المنتج BlanKsma بواسطة نيترة 2،4،6 ثلاثي نيترو –1،3،5 ثلاثي ميثيل أمينو البنزين ، وقد استحصل على الأخير من 3،5 ثنائي كلورو أو (ثنائي برومو) 2،4،6 ثلاثي نيترو الأنيسول وذلك بواسطة مفعول وتأثير محلول كحولي لميثيل الأمين .

بدرجة انصهار 280°م (تفكك)

يقدم T.urbanski طريقة أكثر ملائمة من أجل تحضير ثلاثي تتريل وذلك بدءاً من ثلاثي كلورو ثلاثي نيترو البنزين المشابه .

وقد تفحص T.urbanski قوته الانفجارية في قنبلة مانومترية في كثافة تقدر بـ 0.05 ووجد بأنها أقوى من ثلاثي نيترو التولوين (بنسبة 46 % تقريباً) .

ثلاثي نيترو التولوين الضغط 420 كغ / سم^2 .

التتريل الضغط 580 كغ / سم^2 .

ثلاثي التتريل الضغط 613 كغ / سم^2 .

وبالنسبة لـ Medard يعطي ثلاثي التتريل تمدداً في الكتلة الرصاصية يبلغ 130 (بينما القيمة بالنسبة لحمض البكريك تبلغ 100) وتحت ضغط 1500 كغ / سم^2 تم الحصول على كثافة تقدر 1.43 .

2،4،6 ثلاثي نيترو فينيل إيثل نيترامين (إيثيل تتريل) :

H_5C_2 N NO_2 ; O_2N NO_2 ; NO_2

بدرجة انصهار 96°م

لقد كان Romburgh أول من حضر هذه المادة وذلك بواسطة نيترة إيثيل الأنيلين أو نيترة ثاني إيثيل الأنيلين . وهو قابل للمقارنة مع التتريل من حيث ميزاته الفيزيائية والكيميائية . وكمادة انفجارية هو أضعف من التتريل كما أن حساسيته للارتطام والقوة الانفجارية والتي تقاس من خلال تمدد كتلته الرصاصية تكون إلى حد ما أعظم من حساسية حمض البكريك

وبالنسبة لـ Medard فإن إيثيل تتريل يعطي تمدداً في الكتلة الرصاصية يقدر بـ 104 (مع الأخذ بعين الاعتبار أنه بالنسبة لحمض البكريك هو 100) وتحت ضغط 1500 كغ / سم^3 تم الحصول على الكثافة 1.63 .

2،4،6 ثلاثي نيترو فينيل -n بوتيل نيترامين (بوتيل تتريل) :

n-H_9C_4 N NO_2 ; O_2N NO_2 ; NO_2

تم تحضير هذا المنتج بواسطة كل من نيترة -n N بوتيل الأنيلين وبواسطة تأثير n- بوتيل الأمين

على كلورو ثنائي نيترو البنزين ويتبع بنيترة لثنائي نيترو N-n- بوتيل الأنيلين .

إن كـلاً مـن التتريـل و بوتيـل التتريـل متشـابهان فـي ميزاتهمـا الفيزيائية والكيميائية والأخير يتميز بحساسيته المنخفضة للارتطام ، ويكون مشابهاً لحساسية ثلاثي نيترو التولوين .

بدرجة انصهار 97.5 – 98ْم

وبما أنه أقوى من ثلاثي نيترو التولوين وفي نفس الوقت يكون حساساً وبشكل عـالي للانفجـار بواسـطة فلمنـات الزئبـق ، فقد تم اقتـراح استخدامه فـي كبسـولات التفجير والمعززات وفي شحنات البدء وفي شعيلة التفجير .

القرائن المتعددة الحلقات للتتريل :

3،5،3َ،5َ تترا نيترو 4،4َ ثنائي (ميثيل نيترامينو) – بنزوفينون

حضـر Romburgh هذه المـادة بواسطة نيتـرة كيتـون ميشـلر Michler وقد حصـل Galinowski و T.urbanski علـى نفس المـادة بواسطـة نيتـرة الأورامـين auramine بمزيج من حمض النيتريك وحمض الكبريت . وعند التسـخين بـ 2% من KOH تتحول المادة إلى نيترو فينول المطابق .

5ً،3ً،5َ،3َ،5،3 هكسا نيترو 4ً،4َ،4 ثلاثي (ميثيل نيترامينو) ثلاثي فينيل كاربينول :

(I) تفكك عند الدرجة 228ْم

حضر Galinowski وT.urbanski هذه المادة بواسطة نيترة البنفسجي البلوري بمزيج من حمض النيتريك وحمض الكبريت . وعند التسخين بـ 2 % من KOH يتشكل منتجان وهما :

شبه كوينون (II) والفينول (III)

والمركب (II) عند معالجته بحمض النيتريك المركز يضيف جزيء من حمض النيتريك ويرتد إلى المركب (I) .

II

III

$$II + NO_2OH \rightarrow I$$

هكسا نيترو ثنائي فينيل إيثيلين ثنائي نيترامين:

ويسمى كذلك ثنائي التتريل ، أو البي تتريل , أوالأوكتيل . يبدو من المحتمل أن لهذا المركب تطبيق عملي . فقد حضره بداية Bennett بواسطة نيترة ثنائي فينيل إيثيلين ثنائي الأمين بمزيج من حمض الكبريت المركز وحمض النيتريك اللامائي في درجة حرارة 30−35°م . ومؤخراً قدم cox طريقة عملية لاستخدامه في كبسولات التفجير .

وقد تم تحضيره بشكل ملائم بواسطة التفاعل المتبادل لإيثيلين ثنائي أمين وكلورو ثنائي نيترو البنزين والذي يتبع بنيترة للأمين المستحصل عليه :

إن هذا المركب مستقر نوعاً ما وهو يشابه التتريل من حيث قوته الانفجارية, ولكنه يشابه بصورة أكبر البنثريت Penthrite من حيث حساسيته للارتطام . وبالنسبة لـ Medard يعطي الضغط تحت 1500كغ/سم^2 كثافة تقدر بـ 1.50 كما أن معدّله الانفجاري عند كثافة 1.60 هو 7.350 م/ثا ويبلغ تمدد كتلته الرصاصية 115 (مع الأخذ بعين الاعتبار أن النسبة لحمض البكريك هي 100) .

استيرات نيترامينو لحمض النيتريك :

ثلاثي نيترو فينيل بارا هيدروكسي نيترامينو إيبثيل نيترات (بنتريل ، بنتيل) :

وهو منتج بلوري من السهل إذابته في معظم المذيبات العضوية ، بما في ذلك

نيترو جليسرين وقد تم تحضيره كمادة انفجارية من قبل Moran ومؤخراً فحص بالتفصيل من قبل Clark و Romburgh تم تحضير البنتريل بطريقتين:

آ . من الأنيلين وأكسيد الإيثيلين (حسب رأي Herz)

ب . من كلورو ثنائي نيترو البنزين وإيثانول أمين (حسب رأي Moran)

مع نيترة لاحقة لـ N– هيدروكسي إيثل الأنيلين أو مشتقه ثنائي النيترو .

(a) NH_2 → ($H_2C—CH_2$, O) → $NHCH_2CH_2OH$

(b) Cl, $-NO_2$, NO_2 → ($NH_2CH_2CH_2OH$) → $NHCH_2CH_2OH$, $-NO_2$, NO_2

→ NO_2, $N—CH_2CH_2ONO_2$, $O_2N—$, $—NO_2$, NO_2

I

m.p. 222°C

وعند استخدام الطريقة (ب) تتشكل كمية معينة من مشتق ثنائي فينل الأمين (II) كمنتج ثانوي .

يبلغ الوزن النوعي للبنتريل 1.82 وكثافته الظاهرية تبلغ 0.45 وتحت ضغط يساوي 230 كغ / سم2 يمكن الحصول على كثافة تقدر بـ 0.74.

NO_2, NO_2, $N—CH_2CH_2OH$, NO_2, NO_2

II

وعند التماس مع السطح المعدني المسخن إلى 235°م ينفجر البنتريل في غضون 3 ثواني . كما أن الاستقرار الكيماوي للبنتريل يعتبر مقنعاً ومرضياً. يؤخذ البنتريل بعين الاعتبار بسبب قوته الانفجارية العالية ، والتي حسب رأي العديد من العلماء تكون مساوية أو أعلى بقليل من القوة الانفجارية للتتريل ، فمثلاً تعطي تمدداً في الكتلة الرصاصية بمقدار 20 % أكبر من تمدد كتلة التتريل وعند كثافة تقدر بـ 0.80 يبلغ معدل الانفجار 5400 م / ثا ، بينما هو في ثلاثي نيترو تولوين 4450 م / ثا (وذلك من أجل شحنة ذات حجم مساوي) . إن البنتريل أقل حساسية للارتطام من التتريل (وذلك حسب رأي Clark ويبلغ أعلى حد أعظمي والذي لا يسبب انفجاراً في اختبار السقوط 50 سم من أجل البنتريل بينما هو في التتريل 27.5سم , ومن أجل حمض البكريك 42.5سم يؤكد Medard أن البنتريل عند كثافة 1.56 ينفجر عند معدل ونسبة 7180م/ثا ومقدار التمدد في الكتلة الرصاصية يبلغ 114 (بينما القيمة في حمض البكريك هي 100) .

وتحت ضغط 1500كغ / سم^2 يستحصل على كثافة مقدارها 1.68 .

إن شحنات البدء الدنيا للبنتريل مقارنة مع المتفجرات الأخرى (وحسب رأي Clark مجدولة في الجدول 14) .

TABLE 14

Substance	Mercury fulminate g	Lead azide g
Pentryl	0.150	0.025
Tetryl	0.165	0.03
Picric acid	0.025	0.12
Trinitrotoluene	0.240	0.16

هكسا نيترو ثنائي فينيل بارا هيدروكسي نيترامينو إيثيل نيترات :

حسب رأي Clark فإنه نحصل على هذا المركب بواسطة نيترة رباعي نيترو ثنائي فينيل بارا هيدروكسي أمينو إيثان (II) الذي يتشكل كمنتج ثانوي عند تحضير ثنائي نيترو ثلاثي فينيل بارا هيدروكسي أمينو إيثان من كلورو ثنائي نيترو البنزين وإيثانول أمين (انظر سابقا) .

NO_2 NO_2 O_2N N NO_2 CH_2 NO_2 NO_2 CH_2ONO_2

إن الميزات الانفجارية لهكسا نيترو ثنائي فينيل بارا هيدروكسي نيترامينو إيثيل نيترات تكون مشابهة لميزات البنتريل . وهي أكثر استقراراً عند التسخين ، كما أن درجة حرارة اشتعالها تقع ما بين 390 – 400°م . وهي إلى حد ما أقل حساسية للارتطام من البنتريل وأكثر قوة نوعاً ما (بنسبة 3%) في اختبار تمدد الكتلة الرصاصية . كما أنها تتطلب بادئ أقوى من بادئ البنتريل أو التتريل أو حمض البكريك إلا أنه أضعف من ثلاثي نيترو التولوين .

نيترامينو نيترو فينول

إن المركب الوحيد من هذا النوع هو : 2،6 ثنائي (ميثيل نيترامينو ميثيل) 4– نيترو فينول (I) . وموقع مجموعة النيترو -C لم يتحدد حيث أن NO_2 في موقع أورثو مع الأخذ بعين الاعتبار مجموعة الفينول هو أمر ممكناً أيضاً .

OH H_3C N CH_2 CH_2 N CH_3 O_2N NO_2 NO_2

بدرجة انصهار 156ْم **I**

وقد ذكر هذا المركب Semenczuk ، إذا أنه حضر بداية بواسطة نيترة 2،4،6 ثلاثي فينول ثنائي ميثيل أمينو الميثيل (II) بحمض النيتريك ذو الوزن النوعي 1.40 وفي الدرجة 40°م . تم الحصول على مادة البداية بواسطة تكثيف الفينول مع الفورم ألداهيد وثنائي ميثيل الأمين وذلك حسب رأي MacMullen , Bruson .

$$\text{OH};\ (CH_3)_2NH_2C-;\ -CH_2N(CH_3)_2;\ CH_2N(CH_3)_2 \qquad \text{II}$$

يؤدي التفاعل الشديد للمادة (I) مع حمض النيتريك ذو الوزن النوعي 1.40 وفي الدرجة 80°م ولمدة 2ساعة إلى عملية nitrolysis وعملية نيترة لتشكل حمض البكريك . إن المادة (I) هي مادة انفجارية قوية إلى حد ما كما أنها تعطي تمدداً في الكتلة الرصاصية يقدر بـ 250 سم^3 وهي أقل حساسية للارتطام من ثلاثي نيترو التولوين . أما بالنسبة لدرجة حرارة اشتعالها (195 – 200 °م) فهي كدرجة حرارة التتريل ، وتشكل أملاحاً قابلة للاشتعال . تشتعل أملاح الرصاص والبوتاسيوم بشكل عنيف .

مركبات نيترامينو – أزوكسي :

بواسطة نيترة bis (4،4َ ثنائي ميثيل أمينو) أزوكسي البنزين حصل كل من T.Urbanski و J.urbanski على مشتق هكسا نيترو أزوكسي (أزوكسي تتريل) أي : 3،3َ،5،5َ رباعي نيترو bis (4،4َ نيترو ميثيل أمينو) أزوكسي البنزين .

$$H_3C,\ O_2N-N-;\ NO_2;\ NO_2;\ -N=N(\rightarrow O)-;\ NO_2;\ NO_2;\ -N(H_3C)(O_2N)$$

أزرق نيترو الميثيلين :

تم دراسة بضعة مشتقات نيترو لأزرق الميثيلين . وبتقديم مجموعة نيترو واحدة تحت شروط وظروف معتدلة (نسبة 20 % من حمض النيتريك ونيتريت الصوديوم) تم الحصول على أخضر الميثيلين وبالنسبة لـ Gnehm فإن أزرق الميثيلين عندما يتعرض لتأثير حمض النيتريك (بكثافة 1.33 ونسبة 52 %) بوجود حمض الخل المخفف إلى الحد 50 % يعطي نيترات "ثنائي نيترو ثنائي ميثيل ثيونين" ذات البنية والتركيب (I) التالي :

إن موقع مجموعتي النيترو ليس معروفاً ومحدداً . وبالنسبة للعلماء المذكورين تم نزع مجموعة مثيلة واحدة من مجموعتي ثنائي ميثيل أمينو . كما أن التجارب التي أجراها T.urbanski ، Szyc.Lewanska و Kalinowski قد أُقترحت البنية والتركيب 4،2 ثنائي نيترو –3– (ميثيل) نيترامينو -7- (ثنائي ميثيل) أمينو 5–5 ثنائي أوكسي فينو ثيازين (II) . إن الفينول المنتج بواسطة الحلمهة القلوية له بنية وتركيب 4،2 ثنائي نيترو 3 هيدروكسي -7- (ثنائي ميثيل) الأمينو –5،5 ثنائي أوكسي فينو ثيازين (III) .

(III)

وبالنسبة لرأي نفس العلماء ، فإن النيترة الفعالة والشديدة لأزرق الميثيلين قد تعطي 2،4،6،8 رباعي نيترو -3،7 لثنائي (ميثيل نيتر امينو) -5،5 ثنائي أوكسي فينوثيازين (IV) . وهذه المادة عندما تسخن بـ 2 % من محلول NaOH فإنها تخضع للحلمهة العادية لمجموعة نيتر امينو ، المتوضعة في موقع أورثو ، متحولة إلى مجموعتي نيترو وتعطي الفينول (V) :

IV

V

إن المنتج (II) يشكل مرحلة متوسطة بين أزرق الميثيلين والمنتج (IV) . كما أن مركب النيترو (IV) يمتلك ميزات هامة : فهو يحترق بسهولة بدون انصهار .

الفصل الرابع

نترامينات الحلقية غير المتجانسة

السيكلونيت

إن السيكلونيت Cyclonite أو Cyclo – Tri Methylene Tri Nitramine

(1،3،5 ثلاثي نترو هكسا هيدرو sym ثلاثي الآزين ، 1،3،5 ثلاثي نترو –1،3،5 آزا سيكلو هكسان) هو مادة انفجارية هامة .

كذلك يعرف باسم هكسوجين أو RDX أو T_4 .

وقد حقق أهمية كبيرة خلال الحرب العالمية الثانية وذلك كمكون للعديد من الخلطات الانفجارية والتي يراد منها الحصول على قوة كبيرة . كما استخدم السيكلونيت في كبسولات التفجير وفي تفجير المعززات وذلك باستبدال التتريل ، وقد استخدم بشكل كثيف في خلطات مع ثلاثي نترو التولوين كمادة متفجرة تسمى هكسولايت أو صهورة أوشبه سائلة . كذلك استخدمت خلطات من السيكلونيت مع ثلاثي نترو التولوين والألمنيوم , أومع المواد الانفجارية اللدنة . والبعض من هذه الخلطات احتوى على نترات الأمونيوم .

وقد كان lenze هو أول من حضر السيكلونيت بنيترة نترات هكسا ميثيلين رباعي أمين مع حمض النتريك وهذا ما ذكر في براءة الاختراع الممنوحة لـ Henning في عام 1899 . لا يصنف المؤلف المنتج كمادة انفجارية ويوصي باستخدامها في الطب ، ولكن في بعض التراخيص وبراءات الاختراع اللاحقة ، اقترح استخدام السيكلونيت في تحضير وقود دفعي غير دخاني .

وفي عام 1921 عدّل Herz طريقة Henning بواسطة نترجة هكسا ميثيلين رباعي أمين نفسه وليس النترات الخاص به . يصف Hale وبالتفصيل طريقة

تحضير السيكلونيت بواسطة نترجة هكسا ميثيلين رباعي الأمين ، كما ذكر ميزاته الانفجارية . وقد أشارت البحوث والدراسات التي جرت في ذلك الوقت إلى القيمة المميزة للسيكلونيت كمادة انفجارية ، وذلك لاستقراريته الكيماوية العالية والتي تقارب استقرار مركبات النترو العطرية ، وقوته الانفجارية العظيمة والتي تفوق قوة مركبات النترو العطرية مثل : ثلاثي نترو التولوين وحمض البكريك .

إن مركب الـ PETEN الذي له نفس القوة والقدرة يقارن بشكل غير مرغوب فيه بالسيكلونيت ، ويتميز الأخير بكونه أقل حساسية للمثيرات الميكانيكية ، كما أن له استقرار كيماوي عالي ومرتفع .

وهكذا فإنه في خلال فترة ما بين الحربين العالميتين وفي البلاد المتقدمة في مجال الصناعات الكيميائية وخاصة في بريطانيا وألمانيا والاتحاد السوفيتي تم العمل بطرق لتحضير السيكلونيت وهي أكثر أماناً وأكثر اقتصادية , وخلال الحرب العالمية الثانية تم القيام بنفس العمل في الولايات المتحدة الأمريكية وفي كندا . وقد أصبحت الطرق الألمانية معروفة بعد الحرب , وفي كندا والولايات المتحدة الأمريكية لم تكن مختلفة عن الطرق المستخدمة في ألمانيا .

وهذه الطرق تتألف مبدئياً من تصنيع وتحضير السيكلونيت من أشكال وصيغ متنوعة ومتعددة من الفورم ألداهيد (مثل بارا فورم ألداهيد ، هكسا ميثيلين رباعي أمين أو أسس شيف Schiff البسيطة) , ومن نترات الأمونيوم , أو نترات هكسا ميثيلين رباعي أمين وذلك كمصدر لمجموعات نيترامينو . وسوف نناقش هذا بالتفصيل لاحقاً . وخلال الحرب العالمية الثانية أنتجت ألمانيا 7000طن من السيكلونيت شهرياً , وفي نهاية الحرب أنتجت الولايات المتحدة الأمريكية حوالي 15.000 طن شهرياً .

الخواص الفيزيائية :

إن السيكلونيت مادة بيضاء في نظام orthorhambic .

أما القرائن الانكسارية n5 للعديد من المحاور المختلفة فهي : α = 1.5775 ، B = 1.5966 ، Y = 1.6015 .

ودرجات حرارة الانصهار والتي سجلت من قبل العديد من العلماء هي : 202°م ، 203.5°م ، 204.1°م ,206°م – 207°م .

تبلغ الحرارة النوعية للسيكلونيت 0.30 كالوري / غ م° ودرجة حرارة احتراقه 2285 كالوري / كغ وحرارة تشكله –96 كالوري / كغ أي :

Δ H_F – = – 21.3 كالوري / مول . ولذلك فإن السيكلونيت يكون مركباً ماصاً للحرارة ، وهذا واحد من العوامل التي تجعله مادة انفجارية عالية . يبلغ الضغط البخاري للسيكلونيت في درجات حرارة مختلفة ما يلي :

في الدرجة 110.0°م يكون الضغط 4.08 × 10^{-5} سم زئبقي .

في الدرجة 121.0°م يكون الضغط 1.04 × 10^{-4} سم زئبقي .

وفي الدرجة 131.4°م يكون الضغط 2.57 × 10^{-4} سم زئبقي .

وفي الدرجة 138.5°م يكون الضغط 4.00 × 10^{-4} سم زئبقي .

وهذه الأرقام تتوافق مع الموازنة الاختبارية .

$$\log p = 10.87 - 5850 \frac{1}{T} .$$

حيث تشير p = إلى الضغط البخاري في سم زئبقي وT هي درجة الحرارة المطلقة . إن لبلورات السيكلونيت كثافة نوعية تقدر بـ 1.820 . وعندما يضغط يستحصل على الكثافات المعطاة في الجدول 15 . قد يستحصل على الكثافة 1.73 تحت ضغط 2000كغ/سم^2 مع إضافة مزيل الحساسية (مثل الشمع) للتقليل من الاحتكاك .

إن السيكلونيت يكون غير ذواب في الماء ويقول Majrich أن ذوبانيته تصل إلى 0.01% في الدرجة 0°م و0.15% في الدرجة 100°م . كما أن السيكلونيت يكون ذواباً في حمض النتريك المركز وفي حمض الكبريت وعند تراكيز تزيد عن 70% يترافق المحلول بتفكك .

TABLE 15

Pressure kg/cm²	Density
750	1.46
1000	1.50
1250	1.54
1500	1.56
1750	1.58
2000	1.60

وفي معظم السوائل العضوية يذوب السيكلونيت بصعوبة وأفضل مذيب يمكن له أن يتبلور منه هو الأسيتون . والجدول 16 يحتوي على معطيات وبيانات ذوبان السيكلونيت (في غ لكل 100غ من المحلول) .

TABLE 16

SOLUBILITY OF CYCLONITE IN ORGANIC SOLVENTS (ACCORDING TO T. URBAŃSKI AND KWIATKOWSKI [10]

Temperature °C	Methyl alcohol	Ethyl alcohol	Isoamyl alcohol	Ethyl ether	Acetone	Benzene	Toluene	Carbon tetrachloride
0	0.140	0.040	0.020	–	4.18	–	0.016	–
10	0.180	0.070	0.023	0.050	5.38	0.020	0.018	–
20	0.235	0.105	0.026	0.055	6.81	0.045	0.020	–
30	0.325	0.155	0.040	0.075	8.38	0.055	0.025	–
34	–	–	–	0.090	–	–	–	–
40	0.480	0.235	0.060	–	10.34	0.085	0.050	–
50	0.735	0.370	0.110	–	12.80	0.115	0.085	0.005
58	–	–	–	–	15.27	–	–	–
60	1.060	0.575	0.210	–	–	0.195	0.125	0.007
64.5	1.250	–	–	–	–	–	–	–
70	–	0.880	0.320	–	–	0.300	0.210	0.015
78.1	–	1.180	–	–	–	–	–	–
79.5	–	–	–	–	–	0.400	–	–
80	–	–	0.500	–	–	–	0.295	–
90	–	–	0.850	–	–	–	0.465	–
100	–	–	1.325	–	–	–	0.640	–
110	–	–	1.900	–	–	–	0.980	–
120	–	–	2.990	–	–	–	–	–
131.6	–	–	3.870	–	–	–	–	–

أما عن ذوبانية السيكلونيت (في غ لكل 100غ من المحلول) في مذيبات أخرى وذلك كما أوردها عدد من العلماء فهي معطاة في الجدول (17) فهو غير ذواب في ثاني كبريت الكربون وذواب في الأنيلين الساخن والفينول .

وقد وجد T.urbanski و Rabek-Gawronska أن السيكلونيت الذي يذوب في هيدروكربونات المصهورة العطرية المنيترة بشكل عالي ، يستبدل مشتقات اليوريا والكافور ليشكل مركباً تصلبياً ذو تركيب معطى في الجدول 18 وهو على الأغلب غير ذواب في ثاني فينيل الأمين المصهور .

TABLE 17

SOLUBILITY OF CYCLONITE IN OTHER ORGANIC SOLVENTS

Temperature °C	Chloroform	Methyl acetate	Ethyl acetate	Cyclohexanone	Nitrobenzene	Pyridine	Mesityl oxide
20	0.008	2.95	0.517	–	–	1.60	–
25	–	–	–	12.7	1.5	–	3
50	–	6.0	–	–	–	–	–
97	–	–	–	27	12.4	–	12

TABLE 18

EUTECTIC MIXTURES WITH CYCLONITE

Second component	Content of cyclonite in eutectic mixture %	Freezing point of eutectic °C
p-Nitrotoluene	about 0.5	50.4
p-Nitroanisole	about 0.5	50.9
α-Nitronaphthalene	about 1.5	55.4
m-Dinitrobenzene	8	85.5
α-Trinitrotoluene	2.5	78.6
1,3,5-Trinitrobenzene	about 3	113.8
Picric acid	12	112.9
Tetryl	10	118.1
sym-Dimethyldiphenylurea	17	112.4
sym-Diethyldiphenylurea	3	70.4
Camphor	22	137.5

الخواص الكيميائية :

اقترح Herz الصيغة البنيوية الافتراضية للسيكلونيت وهذه الصيغة تعتبر اليوم صحيحة ، وذلك لأن عدداً من العلماء قد برهن عليها من خلال عدد من طرق

التصـــنيع والتحضـــير المـــذكورة لاحقـــاً . وقـــد تقـــرر أكســـدة (II) Cyclotrimethylene trinitroso amine النـاتج عن نترزة هكسا ميثيلين ربـاعي أمـين بحمـض النتريـك (حـوالي 40 %) إلـى السـيكلونيت (I) وهـذا يؤكـد ويبرهن على بنية وتركيب السيكلونيت .

(II) (I)

كما أنه يؤمن طريقة من أجل الحصول على طريقة تحضير نقية كيماوياً وخالية من الـ Octogen . يستمر التفاعل على شكل خطوات وسوف نناقش ذلك الأمر بتفصيل أكبر فيما بعد , إلا أن المحاولات لتحضير السيكلونيت من المواد الحاوية على حلقة symtriazine مثل : -trichloro N ، َN ، ًN cyclotrimethylenc triamine (III) والمستحصل عليه من قبل Delepine وذلك بواسطة مفعول حمض هيبو كلوروز على هكسا ميثيلين رباعي أمين ، كانت فاشلة . كذلك كانت المحاولة لتحضير السيكلونيت بواسطة مفاعلة المادة (III) بنترات الفضة فاشلة وذلك لأنها أدت إلى تفكك كامل للجزيء .

وحسب رأي Vernazza فإن السيكلونيت يتفكك في الدرجة 25°م بحمض الكبريت المركز ليشكل نتروجين وفورم ألداهيد . ويستمر التفاعل حسب التالي:

$$C_3H_6O_6N_5 + mH_2SO_4 \longrightarrow H_2O + 2SO_2(OH)(ONO) + 2N_2 + (m-2)\,H_2SO_4$$

يفسر هذا التفاعل بسبب كون نتائج تحليل السيكلونيت في مقاييس بطيئة جداً . وقد شك Simecek في صحة موازنة Vernazza واعتقد أن تفكك السيكلونيت بواسطة حمض الكبريت المركز في الدرجة 20 – 40°م يمكن شرحه بواسطة المعادلة الاختبارية التالية :

$$C_3H_3O_6H_6 + 2nH^+ \longrightarrow 3CH_2O + (3 - n)\,N_2O + nNO_2^+ + nNH_4^+$$

ويقترح Simecek الآلية التالية من أجل تفاعل التفكك :

$$-CH_2-N(-NO_2)- \underset{}{\overset{H^+ (H_2SO_4)}{\rightleftharpoons}} -CH_2-NH_2^+- \quad HSO_4^- + NO_2^+ \qquad (26)$$

$$-CH_2-N(-NO_2)- \longrightarrow H_2O + CH_2O$$

$$-CH_2-NH_2^+- \longrightarrow CH_2{=}NH_2^+\ HSO_4^- \qquad (27)$$

$$CH_2{=}NH_2^+\ HSO_4^- \longrightarrow CH_2O + NH_4^+ + HSO_4^-$$

وحسب التفاعل 26 السابق فإن حمض الكبريت المركز يحرر أيون النترونيوم من السيكلونيت (وعن نتروغواندين وذلك كما هو موضح سابقا) . يتشكل مركب Cyclo trimethylene triamine sulphate (II) والذي يتحول فيما بعد إلى سلفات أساس Schiff . تتم حلمهة الأخير إلى فورم ألداهيد وسلفات أمونيوم وذلك حسب التفاعل 27 وبشكل متزامن وآني يحدث التفاعل (28) والذي يشتمل على جزيئات السيكلونيت غير المتأثرة بحمض الكبريت يؤدي التفاعل (28) إلى تشكل أكسيد النتروز وفورم الألداهيد .

كذلك توصل Simecek إلى نتيجة مفادها أن N_2O لا يتحرر في مقياس النترجة خلال تفكك السيكلونيت وذلك لأن فورمالدوكسيم $CH_2 = NOH$ يتشكل بوجود فورم الألداهيد ، ولذلك فإن النتائج التحليلية تكون منخفضة . ويجب الإشارة

إلى أن وجود الماء في حمض الكبريت يعزز تفكك السيكلونيت ويكون هذا سهلاً بشكل خاص عندما يحتوي الحمض على 1 – 1.5 % من الماء . وفي الوسط اللامائي يكون منهج التفاعل أكثر اعتدالا . وحمض النتريك الذي يحتوي على SO_3 لا يسبب تفكك السيكلونيت .

$$A + (OCH_3)^- \longrightarrow B^- + CH_3OH$$

$$B^- + (OCH_3)^- \longrightarrow C^{-2} + CH_3OH$$

وحسب رأي somlo يعطي تأثير 4 % من محلول NaOH وفي الدرجة 60°م تفككاً كاملاً للسيكلونيت بعد مرور 5 ساعات . درس somlo كذلك تفكك السيكلونيت بواسطة هيدروكسيد الصوديوم المركز ووجد أنه يَكتمل في غضون 2– 4 ساعة في الدرجة 60°م . ومن بين منتجات التفكك توصل إلى النترات ، والنتريت ، والحموض العضوية ، والأمونيا ، والنتروجين ، وفورم الألداهيد وهكسا ميثيلين رباعي الأمين .

قام Epstein و Winkler بفحص أولي لحركية تفكك السيكلونيت والذي يستمر بواسطة حالة متجانسة في محلول الأسيتون . إن حركية تفكك السيكلونيت في وسط قلوي من ميثوكسلات الصوديوم أو الليثيوم في محلول من كحول الميثيل ضمن مدى درجة حرارة يتراوح ما بين 19.0 – 44.93°م وقد تفحصه بالتفصيل W.H.Jones. فقد درس منهج التفاعل بواسطة تحديد تركيز أيون NO_2^- مع كلور أمين T ، وذلك بواسطة المعايرة الحجمية بالحمض وبوجود دلائل عديدة وبواسطة تحديد السيكلونيت غير المتبدل . وبالاعتماد على هذه التحاليل ، توصل Jones إلى أربعة معادلات والتي يستمر حسبها تفاعل التفكك تحت تأثير أنيون الميثوكسي $(OCH_3)^-$.

(إن A و B و C تشير وبشكل افتراضي على المنتجات الوسيطية) :

$$\text{Cyclonite} + (OCH_3)^- \xrightarrow{K_1} A + CH_3OH + NO_2^- \qquad (29)$$

(30)

(31)

(32)

تستمر التفاعلات (30) و(31) بسرعة كبيرة ، بينما تكون K_1 وK_2 هي ثوابت التفاعلات (29) و(32) أما C_2^- فهي أساس قوي ، بينما B^- وD^- هي أسس ضعيفة . أما عن الموازنة الخاصة بنسبة التفاعل فهي حسب التالي :

$$C^{-2} \longrightarrow D^- + NO_2^-$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - 3\,x1)(b - x1) + k_2(xg - x_2) \qquad (33)$$

حيث a تشير إلى التركيز الأولي لأيونات $(OCH_3)^-$ و(b) هي التركيز الأولي لـ السيكلونيت .

وبعد الزمن T : تكون x هي التركيز المولي الكلي لأيون NO_2^- ، وX_1 هي التركيز المولي لـ NO_2^- من التفاعل (29) وX_2 هي التركيز المولي لـ NO_2^- من التفاعل (32) كما استنتج Jones كذلك الموازنات والتفاعلات التالية:

$$-\frac{dR}{dt} = k_1R(a - 3b + 3R) \qquad (34)$$

$$-\frac{dZ}{dt} = k_1Z(3b - a + Z) \qquad (35)$$

$$-\frac{dY}{dt} = k_1\frac{1}{2}(3Y - a)\,(Y + 2b - a)^7 \qquad (36)$$

حيث بعد الزمن t :

تكون R هي التركيز المولي للسيكلونيت ، z هي التركيز المولي لـ $(OCH_3)^-$ (المحدد بواسطة النترجة وبوجود فينول فتائين) C + Z = Y أي كامل القاعدية (المحددة بواسطة المعايرة الحجمية وبوجود أزرق بروموثيمول) .

وC هي التركيز المولي للأيون C_2^- .

إن طبيعة المنتجات المتوسطة للتفاعل لم يحددها Jones . وبدلاً من ذلك فقد اقترح تشكل المنتج الوسيطي A من السيكلونيت بواسطة إزالة HNO_2 كما أقر أن لها البنية المعطاة أدناه . وقد اشتق البنية الافتراضية للأيونات B^- و C^- بطريقة مشابهة .

يكون السيكلونيت أكثر استقراراً تجاه التسخين من البنثريت Penthrite وفي درجة حرارة تفوق درجة انصهار التتريل وهي 140°م كذلك يظهر استقرارية أكبر من الأخير .

وبالنسبة لـ Avogadro تبلغ درجة حرارة اشتعال Cyclonite 215°م (أما درجة حرارة اشتعال البنثريت فهي 185°م) . وقد وجد T.urbanski و Pillich القيم التالية لدرجات حرارة الاشتعال :

التتريل	203°م .
البنثريت	209°م .
السيكلونيت	299°م .

يبدأ التسخين عند الدرجة 150°م وقد بلغ معدل ارتفاع درجة الحرارة 10°م/دقيقة ، كما أن الاشتعال قد حدث بمرور 5 ثواني عند الدرجة 260°م وقد أشار العديد من العلماء ومنهم : Majrich و Tonegutti و Haid و Becker و Dittmar إلى أن السيكلونيت يكون أكثر استقراراً من البنثريت والتتريل .وقد وجد A.J.B.Robertson أن تفكك السيكلونيت في درجة حرارة أعلى من درجة الانصهار (ما بين 213° و229°م) يستمر كتفاعل من الدرجة الأولى وفي الدرجة 213°م ، تتفكك نصف المادة في غضون 410 ثانية وفي الدرجة 299°م في غضون 0.25 ثانية . إن منتجات التفكك الغازي تحتوي أساساً على N_2 ، N_2O ، NO ، CO و CO_2 .

وحسب رأي A.J.B.Robertson فإن القدرة التنشيطية *E* للتفكك الحراري للسيكلونيت عند درجات الحرارة هذه هي 47.500 كالوري ، *B* loy = 18.5 . يكون معدل (ونسبة) التفاعل في الحالة السائلة عشرة أضعاف مما هي عليه في الحالة الصلبة (ما دون درجة الانصهار) .

وقد درس tT.urbanski و Krawczyk استقرار السيكلونيت لوحده وفي مزيج مع ثلاثي نترو التولوين ووجد أن :

1- عينات من السيكلونيت عندما تسخن لمدة 62ساعة وفي الدرجة 120°م أو لمدة 36.5 ساعة في الدرجة 110°م وفي الدرجة 120°م لمدة 60 ساعة ، لا يحتوي على منتجات تفكك حمضية .

2- في اختبار Taliani عند الدرجة 134.5°م يتصرف السيكلونيت مثل التتريل أي أنه يعطي بعد مرور 24 ساعة من التسخين ضغطاً مقداره 11.5ملم زئبقي , وذلك بالمقارنة مع ثلاثي نترو التولوين الذي يعطي 16 ملم زئبقي .

3- إن مزيجاً بنسبة 80 % من السيكلونيت مع 20 % من ثلاثي نترو التولوين يتفكك إلى حد ما بشكل أسرع وبعد مرور 24 ساعة معطيا ضغطا يبلغ 39ملم زئبقي ، وقد يكون ذلك بسبب حقيقة أن السيكلونيت كونه مصهوراً جزئياً وعلى الرغم من هذه النتيجة فإنه يجب اعتبار المزيج أكثر استقراراً من التتريل

وبالنسبة لـ Tabouis و Ortigues و Aubertein ، فإن السيكلونيت الذي تم تعريضه لاختبار الحرارة Abel في الدرجة 80°م يخفق في تحمل الاختبار لمرات متكررة ، إذا أنه سرعان ما يجعل ورقة اليود – النشاء قاتمة اللون . وفي رأي العالم يكون سبب هذا وجود كميات ضئيلة من حمض النيتريك في البلورات وعند التسخين يتحرر هذا الحمض عن البلورات ، مما يؤدي بالعينة أن تفشل عندما يعاد ويكرر الاختبار ثانية , والسيكلونيت الذي يحتوي على أكثر من 0.035% من HNO_3 (وهو الحد الأعظمي للمحتوى المسموح به من قبل هيئة المواصفات الفرنسية) قد يجتاز اختبار Abel للمرة الأولى . ويقترح العلماء أن كميات ضئيلة من حمض النيتريك قد تزال بواسطة السيكلونيت المغلي في أوتوكلاف وفي الدرجة 140°م . وقد وجد Majrich أن للضوء تأثير تافه على السيكلونيت . ويؤكد T.urbanski و Malendowiz أنه تحت تأثير الإشعاع فوق البنفسجي يتغير لون السيكلونيت من الأبيض إلى الأصفر الشاحب ولكنه لا يخضع لأي تغيير أو تبديل آخر . وعلى العكس من استيرات النتريك فإنه لا NO و NO_2 ينبعث من السيكلونيت .

الخواص الانفجارية :

حسب رأي Avogadro فإنه عندما ينفجر السيكلونيت يتفكك مع انبعاث الغازات التالية : CO ، CO_2 ، H_2O ، N_2 وكمية ضئيلة من H_2 . وقد وجد هذا العالم أن تفكك المنتجات الانفجارية (بعد التبريد) تكون حسب التالي :

CO	25.22 % .
CO_2	19.82 % .
H_2O	16.32 % .
H_2	0.90 % .
N_2	37.83 % .

حسب كذلك Avogadro نظرياً ووجد عملياً الثوابت التالية :

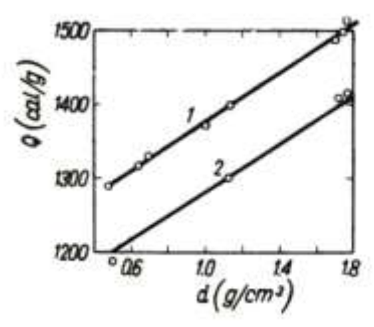
حرارة الانفجار	1390 كالوري / كغ .
حجم الغاز	910 ليتر / كغ .
درجة حرارة الانفجار	338 م^0 .

علماء آخرون أعطوا قيماً منخفضة إلى حد ما :

1370 كالوري / كغ (Tonegutti) .

1359.5 كالوري / كغ (Medard) .

إن أهم البحوث والدراسات كانت تلك التي قام بها Apin وLebedve فقد تفحصا حرارة الانفجار وحجم الغاز عند كثافات مختلفة . إذ أن درجة حرارة الانفجار تزداد من 1290 إلى 1510 كالوري / كغ . ويهبط حجم الغاز من 730 إلى 630 لتر/ كغ وذلك عندما تزداد الكثافة من 0.50 إلى 1.78غ / سم^3 إن التنوع في درجة حرارة الانفجار بتنوع الكثافة يكون خطياً . وذلك كما هو موضح في الشكل (11) .



الشكل 11

إن تركيب المنتجات الغازية يتغير كذلك بتغير الكثافة ، حيث أن الزيادة في الكثافة قد ترافقت بزيادة في محتوى ثاني أكسيد الكربون . Apin وLebedeve أعطى موازنة التفكك لـ السيكلونيت وذلك عندما كانت الكثافة 1.10 .

$$3H_6O_6N_6 \longrightarrow 0.93CO_2 + 2.01CO + 2.13H_2O + 0.06CH_4 + 3N_2 + 0.75H_2$$

إن البيانات التي تتعلق بنسبة ومعدل الانفجار السيكلونيت قد توصل إليها العديد من العلماء وهي مجدولة أدناه في الجدول (19) .

TABLE 19

RATE OF DETONATION OF CYCLONITE (m/sec)

Density of loading	Kast [31]	T. Urbański and Galas [32]	Laffitte and Parisot [33]	Cook [34]
0.80	–	–	5000	–
0.92	–	–	5500	–
1.0	–	–	–	6080
1.05	–	–	6000	–
1.35	–	7400	–	–
1.40	–	7550	–	–
1.45	–	7705	–	–
1.70	8380	–	–	–

إن القيم التي تم التوصل إليها أعلى بقليل من تلك الخاصة بالبنثريت .

يتراوح تمدد الكتلة الرصاصية ما بين 450 – 520 سم^3 وذلك حسب رأي العديد من العلماء .

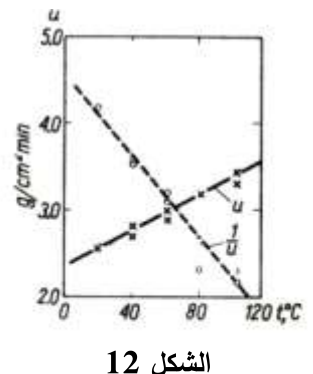
إن حساسية السيكلونيت للارتطام أقل من البنثريت . والأرقام التالية وبالاعتماد على بحوث T.urbanski هي ميزة تميز حساسية السيكلونيت والتتريل للارتطام . والكميات اللازمة لتسبب : 10% من الانفجارات 50 % من الانفجارات .

من أجل البنثريت 0.11 كغ / سم^2 0.20 كغ / سم^2 .

من أجل السيكلونيت 0.14 كغ / سم^2 0.22 كغ / سم^2 .

من أجل التتريل 0.56 كغ / سم^2 0.92 كغ / سم^2 .

وبالنسبة لعلماء آخرين (مثل Izzo) يكمن الاختلاف بين السيكلونيت والتتريل تافهاً وغير ذي أهمية ، وذلك كما يشير رقم السقوط الاختباري ، وباستخدام وزن 2 كغ فهو 30 – 32 سم من أجل السيكلونيت و 40 سم من أجل التتريل .



الشكل 12

ويؤكد Andreyev أن السيكلونيت المسحوق ذو الكثافة 0.9 يحترق في أنابيب بقطر 5–6ملم ، ولكن عندما يحترق في الدرجة 20°م فإن السيكلونيت عادة ينطفئ . وتحت ضغط 800 ملم زئبقي ، يمكن شرح العلاقة بين نسبة كتلة احتراق السيكلونيت ودرجة الحرارة حسب المعادلة التالية :

$$um = 0.0107 + 0.000182\ T_o$$

أو

$$\frac{1}{um} = 43.92 - 0.0709\ T_o$$

إن هذه العلاقة موضحة في الجدول (12) .

والسهولة التي يتم فيها انفجار السيكلونيت تكون أقل من سهولة انفجار البنثريت ، إلا أن ينفجر بسهولة أكبر من التتريل .

السمّية :

لم يلاحظ تأثير ضار بين العمال العاملين في مجال إنتاج أو معالجة السيكلونيت . وتعود سميته محدودة بشكل ملحوظ بسبب ذوبانيته الضعيفة التي تمنعه من الدخول والتغلغل في الدم .

على الرغم من ذلك ، فإن خطر التسمم ما يزال موجوداً وخاصة لدى العمال الواجب عليهم التعامل بغبار السيكلونيت مثل عمليات التجفيف والغربلة وفي قياس المادة الجافة ... إلخ . وقد تبين أن استنشاق غبار السيكلونيت يعطي ارتفاعاً في التقلصات العضلية المنشطة .

تحدث هذه الأعراض بعد مرور بضعة أيام من استنشاق الغبار وتستمر لمدة 5–10 دقائق إن سمية السيكلونيت قد أدت إلى اقتراح لاستخدامه (كسم مختار ومنتقى) إذا تم ترخيصه كسم للقوارض وحسب مواصفات الترخيص وبراءة الاختراع فإن مقدار الجرعة يبلغ 20ملغ . وهو أقل سمية للحيوانات الداجنة والكائنات البشرية .

تحضير وتصنيع السيكلونيت

1 . مفعول وتأثير حمض النيتريك على الهكسامين

معلومات عامة :

إن أقدم وأبسط طريقة لتحضير السيكلونيت تعتمد على إدخال هكسا ميثيلين رباعي أمين (هكسامين) إلى زيادة من حمض النيتريك المركز وبوزن نوعي 1.50–1.52 بحيث يكون خالياً من أكاسيد النيتريك وفي الدرجة 25–30°م , وبعد ذلك صب الكل على ماء بارد . وحسب رأي Hale فإن التفاعل يمكن تمثيله بواسطة المعادلة التالية :

$$(CH_2)_6N_4 + 6HNO_3 \longrightarrow (CH_2.N.NO_2)_3 + 6H_2O + 3CO_2 + N_2 \qquad (37)$$

بينما يصيغ Schnurr التفاعل حسب التالي :

$$(CH_2)_6N_4 + 4HNO_3 \longrightarrow CH_2.N.NO_2 + 3CH_2O + NH_4NO_3 \qquad (38)$$

ويبدو أن التفاعل يستمر حسب كلا التفاعلين وبشكل آني ، وذلك لأن نترات الأمونيوم والفورم ألداهيد يتشكلان حسب المعادلة 37 و CO_2 ، N_2 والماء حسب

المعادلة (38) ولذلك فإنه لا تستخدم بعضاً من مجموعات الميثيلين وذرات النتروجين للهكسامين من أجل إنتاج السيكلونيت .

إن نترجة هكسامين بحمض النيتريك يستلزم كمية تتراوح من 4 إلى 8 مرات الكمية النظرية من حمض النيتريك . وبعيداً عن التفاعلات الأساسية (37) و(38) تحدث التفاعلات الجانبية (39) و(40) .

التفاعل (39) هو عبارة عن حلمهة هكسامين مؤدياً بذلك إلى تشكل فورم الألداهيد والأمونيا .

ويتألف التفاعل (40) من أكسدة فورم الألداهيد بحمض النيتريك .

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \rightarrow 4NH_3 + 6CH_2O \qquad (39)$$

$$2CH_2O + 2HNO_3 \rightarrow 2HCOOH + H_2O + NO + NO_2 \qquad (40)$$

وبعيداً عن التفاعلات الجانبية (39) و(40) فإنه قد تحدث تفاعلات أخرى والتي تؤدي إلى تشكل مواد انفجارية غير مادة السيكلونيت .

ويمكن شرح هذا ، باعتبار أن نيترة الهكسامين بحمض النيتريك يؤدي لانحلال على مراحل وخطوات وذلك بواسطة الـ nitrolysis أي أن نترجة الأمين تشتمل على انشطار على خطوات للحلقة بين ذرات النتروجين والكربون وحسب رأي Lamberton فإن هذه الفكرة قد سبق إليها Linstead والعمل الذي تم حول هذا الموضوع قام به العلماء البريطانيون والكنديين .

وبالنسبة لدراسات وبحوث Hirst ، Vroom و Winkler فإن مفعول وتأثير حمض النيتريك على ثاني نترات الهكسامين (IV) يؤدي إلى تشكل المادة (V) بواسطة الـ nitrolysis .

تتم أسترة مجموعات الكحول بحمض النيتريك ، والـ nitrolysis الإضافية قد تسبب انشطار الروابط N-C . كما أن البيانات الاختبارية (Wright و Myers) تشير إلى انشطار *A* والذي قد يحدث مع تشكل المركب الافتراضي (VI) وبدوره قد يخضع الأخير للـ nitrolysis في موقع *B* ليشكل منتج افتراضي آخر (VII) ومركب معروف VIII . وعند nitrolysiss الرابطة *C* يعطي المركب (VII) أخيراً السيكلونيت وعند nitrolysis الرابطة *D* فقد يتشكل مركب تسلسلي . وقد ينشأ ميثيلين نترأمين ذو سلسلة مفتوحة من المركب (VI) عند nitrolysiss الرابطتين *F* و *E* .

يعزل المركب ويحدد كـ 1،9 ثاني نتروكسي 2،4،6،8 رباعي نترو 2،4،6،8 رباعي زانونين (IX) .

$$\underset{\underset{ONO_2}{|}}{CH_2} - \underset{NO_2}{\overset{|}{N}} - CH_2 - \underset{NO_2}{\overset{|}{N}} - CH_2 - \underset{NO_2}{\overset{|}{N}} - CH_2 - \underset{NO_2}{\overset{|}{N}} - \underset{\underset{ONO_2}{|}}{CH_2}$$

(IX)

يـتم تشـكل هـذه المـادة بواسـطة درجـة حـرارة نترجـة منخفضـة وهـو مـادة غيـر مستقرة ويكـون حساساً بشكل عالي للارتطـام ، وذلك لأن وجوده فـي السيكلونيت يكون غير مرغوباً .

وبالنسبة لـ singh فإنه تحت تأثير أيون nitracidic ($H_2NO_3^+$) يخضع أولاً هكسا ميثيلن ربـاعي أمين لحلمهة مماثلـة لتلك المؤدية إلـى تشكل (VI) . وعند الحلمهة يتشكل الأيون (VIa) أو عند heterolysiss يتشكل الأيون (VIb) وبعد ذلك (VIc) . ويجب أن يخضـع الأخير لـ nitrolysis ليشكل السيكلونيت وميثيل نترامين VIIIa وفورم الألداهيد .

VIa → ($-H_2O$) → VIb →

VIc → cyclonite + $O_2N-N(CH_2OH)_2$ + CH_2O

VIIIa

ومـن بـين منتجـات التفاعـل يكـون الإيثـر الحلقـي موجـوداً وإليـه تعـزى البنيـة والتركيـب (X) ومـن الممكـن أنـه ينشـأ إمـا مـن المركـب VII عنـد nitrolysis كلتاالرابطتين D و G وإزالة تميؤ مجموعتي الكحول التي تم إنتاجهما أو مباشرة من المركب VII عند nitrolysis *Sui-generis* .

$$\text{VII} \xrightarrow{+H_2O} NH_2CH_2ONO_2 + \text{X}$$

VII: حلقة O_2N-N ، CH_2 ، $N-NO_2$ ، H_2C ، CH_2 ، $N-CH_2ONO_2$

X: حلقة O_2N-N ، CH_2 ، $N-NO_2$ ، H_2C ، CH_2 ، O

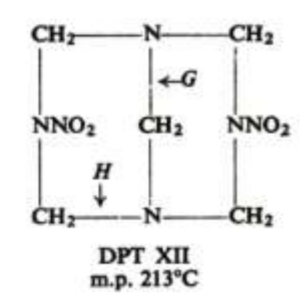
VII X

يذوب المركب (X) (5،3 ثاني نترو-1- أوكسا -5،3 ثنائي آزا سيكلو هكسان) في الماء الساخن ويتبلور من المحلول عند التبريد. تبلغ درجة انصهاره 97°م .

إن nitrolysis المركب (V) قد تؤدي إلى تشكل المادة XI الحاوية على حلقة مؤلفة من ثمانية عناصر وتسمى أوكتوجين (HMX) والتي ترافق دوماً السيكلونيت إلا أنها تقلل من قوته وقدرته :

XI: حلقة $CH_2-N(NO_2)-CH_2$ ، O_2N-N ، $N-NO_2$ ، $CH_2-N(NO_2)-CH_2$

إن الدليل على وجود المركب (V) في منتجات النترجة الوسيطية قد قدمه Wright وأتباعه الذي وجد أن المادة (XII) (5،1 إيندو ميثيلين ، 7،3 ثاني نيترو -5،3،1، رباعي آزا سيكلو أوكتان) . أو 5،3 ثاني نيترو 7 ,5،3،1 ، رباعي آزابيسيكلو [1،3،3] النونين [DPT] يمكن عزلها بكمية مماثلة لـ 5-12% من السيكلونيت وذلك بواسطة تعديل الأمونيا بالحمض المنهك .



DPT XII
m.p. 213°C

وبدورها تخضع هذه المادة لعملية nitrolysis أخرى والتي تؤدي إلى المركب XI على سبيل المثال والمذكور أعلاه بينما nitrolysis الروابط G و H قد تعطي المركب ذو السلسلة المفتوحة (IX) والذي يكون حساساً بشكل عالي للارتطام وبالتالي فإنه يكون غير مرغوب فيه .

وحسب رأي Wright لـ OPT أن يعطي 3،7 ثاني نترو 3،7 diaza –1،5dioxacyclo-octane (بدرجة انصهار 263–264°م) تحت تأثير حمض النيتريك (99%) ونترات الأمونيوم .

CH_2 — O — CH_2

O_2N — N   N — NO_2

CH_2 — O — CH_2

وقد أشار Wright أنه بعيداً عن المركب (VII) تؤدي nitrolysis هكسامين إلى تشكل مرحل لـ 1– ثاني (هيدروكسي ميثيل – أمينو – الميثيل 3،5 ثاني نيترو –1،3،5 ثلاثي آزا سيكلوهكسان XIII

[(VI) هو ثاني نترات لـ XIII] من خلال nitrolysis الروابط K و M .

وفي رأي Wright فإن وجود المركب الانتقالي XIII يبرهن عليه بتشكل المادة IX والتي يمكن عزلها عن المنتجات وذلك عندما يخضع السيكلونيت لـ nitrolysis الروابط P و R .

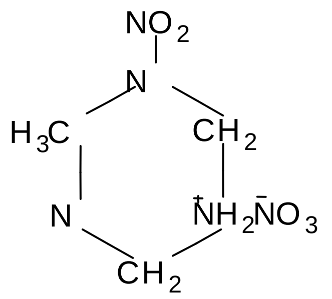
XIII IX

ولحماية مجموعات الهيدروكسيل للمركب VII أو XIII بواسطة الأستلة قام Wright بتبريد المحلول بعد أن قام بالحلمهة إلى الدرجة −55°م وبعد ذلك أضاف بلا ماء حمض الخل في الدرجة دون −25°م .

وبعيداً عن السيكلونيت عزل 1− أسيتوكسي −7− نتوكسي ،2،4،6 ثلاثي النترو ، 2،4،6 triazaheptane XIV . إن إضافة المحلول الناتج عن nitrolysis إلى إنهيدرايد الأستيك يعطي مشتق ثاني أستيل : 1،7 ثاني أسيتوكسي ،2،4،6 ثلاثي نترو 2،4،6 triazaheptane XIV. إن إضافة المحلول من nitrolysis إلى انهيدرايد الأستيك يعطي مشتق ثاني الأستيل : 7،1 ثاني أسيتوكسي 2،4،6 ثلاثي نترو −2،4،6 ثلاثي آزا هبتان XV :

XIV XV

إن نيترة السيكلونيت عند درجات حرارة منخفضة تؤدي كذلك إلى تشكل سلسلة من المركبات الأخرى ، والبعض منها يتحول إلى سيكلونيت وذلك بواسطة مفعول وتأثير حمض النيتريك في درجة حرارة الغرفة . إن تم ضبط nitrolysis ثاني نترات هكسامين (IV) في درجة حرارة منخحفضة مثل الدرجة −40°م . بعد ذلك ، وكما يؤكد Hirst فإنه ليس السيكلونيت الذي يتشكل ولكن ثاني نترات لمشتق ثاني النترو (Ia) (3،5 ثاني نترو −3،5 ثنائي آزا بيبريدنيوم نترات .



وقد أكد هذا Vroom و Winkler الذي نقّى المادة (Ia) وذلك بإذابته في حمض النيتريك اللامائي بنسبة 75% في الدرجة −20°م وبعد ذلك إضافة الماء المثلج في درجة تتراوح من −20 إلى − 15 °م . إن للمادة المنقاة نقطة انصهار تقدر بـ 98−99°م .

إن تشكل هذا المركب يمكن شرحه من خلال حقيقة أن nitrolysis تكتمل في درجة الحرارة المنخفضة في النقطة (*C*) وذلك لإنتاج نترات الأمين والكحول (أو استيراته) ويتشكل بالتالي المركب (Ia) .

إن الأخير يكون غير مستقراً ويخضع لتفكك في الماء الساخن مع انبعاث فورم الألداهيد وأكسيد النتروز ونترات الأمونيوم :

$$Ia + H_2O \quad == \quad 3CH_2O + 2N_2O + NH_4NO3$$

يمكن تحضير السيكلونيت (I) بواسطة تأثير حمض النيتريك المركز أو بلا ماء حمض الخل على المركب (Ia) وفي درجة حرارة الغرفة .

إن مشتق الأستيل -N لمركب ثاني النترو (XXIX) يستحصل عليه بواسطة تأثير بلا ماء حمض الخل على المركب (Ia) وبوجود أسيتات الصوديوم .

وقد وجد Vroom و Winkler أنه تحت تأثير القلوي المخفف في وسط من الأسيتون أو الإيثانول (Ia) تعطي مركباً ثنائي الحلقة وذلك حسب دراسات وبحوث Chute ، Mckay ، Meen ، Myers و Wright .

يعتقد Vroom و Wright أن المادة (Ia) هي مركب متوسط في عملية تحضير السيكلونيت وذلك بواسطة nitrolysis الهكسامين . وقد بدا أن هذا الرأي غير صحيح إذا لم يوافق عليه Wright ، Berman و Meen الذين برهنوا أن المادة (Ia) لا يمكن أن تتواجد في الظروف والشروط التي تتم فيها عملية nitrolysis . لذلك يقترح Wright أن المادة (Ia) تنشأ عندما يخفف محلول التفاعل أي بواسطة nitrolysis الروابط C و P في المادة (VII) و (XIII) .

وحسب رأي Dunning فإن نترجة ثاني نترات الهكسامين في درجة حرارة 30°م ، والتي تتبع بمعالجة للمنتج بكحول الإيثيل تسمح بعزل منتج الـ nitrolysis VI في النقطة *B* على شكل إيثر (Ib) وبدرجة انصهار 115°م والمركب IXa مع سلسلة جانبية .

$$\mathrm{O_2N-N}\ \text{(ring: }H_3C,\ CH_2,\ N\text{-}NO_2,\ CH_2)\ \mathrm{N-CH_2OC_2H_5}$$

Ib

$$\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{}{NH}}-CH_2-N-CH_2-\overset{+}{N}H_3\overset{-}{N}O_3$$

IXa

بالإضافة إلى ذلك ، يكون مركب الثنائي الحلقة (Ic) ذو درجة انصهار 136°م موجوداً في منتجات النيترة في درجات حرارة منخفضة حيث تؤدي نيترة

$$\mathrm{O_2N-N}\ \text{(ring: }H_3C,\ CH_2,\ N\text{-}NO_2)\ \mathrm{N-CH_2-N}\ \text{(ring: }H_2C,\ CH_2,\ N\text{-}NO_2)\ \mathrm{N-NO_2}$$

المركب (Ib) مع حمض النيتريك اللامائي في درجة حرارة −30°م إلى تشكل الإيثر Id .

NO_2 NO_2
N N
H_3C CH_2 H_2C CH_2
O_2N-N $N-CH_2-O-CH_2-N$ $N-NO_2$
CH_2 CH_2

(I c)

(I d)

ينشأ السيكلونيت (I) عن نترجة المركبات (Ib) ، (Ic) و (Id) في درجة حرارة الغرفة . ويعطي المركب (IXa) مركب السيكلونيت عند التفاعل مع بلا ماء حمض الخل وبارا فورم الألداهيد .

وحسب رأي Karpukhin وChetyrkin قد تستمر nitrolysis الهكسامين مع تشكل استير نتريك ثلاثي هيدروكسي ميثيل الأمين (XVI) .

$(CH_2.N.NO_2)_3$ + $CH_2(ONO_2)_2$ $(CH_2)_6N_4$ + $6HNO_3$ =
$N(CH_2O.NO_2)_3 + 3H_2O$
I XVI

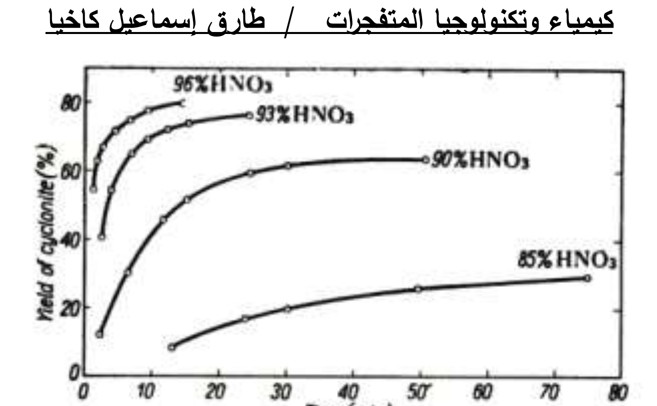
وقد ينتج هذا عن nitrolysis المركب VI عند الرابطة (*C*) . وهذا الإستير، مثل استيرات VIII وIX يكون غير مستقر ويتفكك بسهولة . وأخيراً فورم الألداهيد المنشق spiltoff عن الهكسامين , قد يعطي نترات جليكول الميثيلين غير المستقر (XVII) بوجود حمض النيتريك اللامائي .

وبسبب وجود المركبات غير المستقرة (VIII) و (IX) و(XII) و (XIV) ، تحدث عدة تفاعلات ومنها التفاعلات الناشة للحرارة في الحمض المنهك بعد نيترة الهكسامين وترسب السيكلونيت مع الماء .

مثل هذه التفاعلات قد تؤدي إلى انفجار وبالتالي فإنه ليس من المدهش ، أن تنطوي المحاولات الأولى لتحضير السيكلونيت والتي أخذ بها بعد الحرب العالمية الأولى بفترة قصيرة على صعوبة كبيرة في إنتاج السيكلونيت وهذه الصعوبة تكمن في الخطر الذي يشتمل عليه الحمض المنهك .

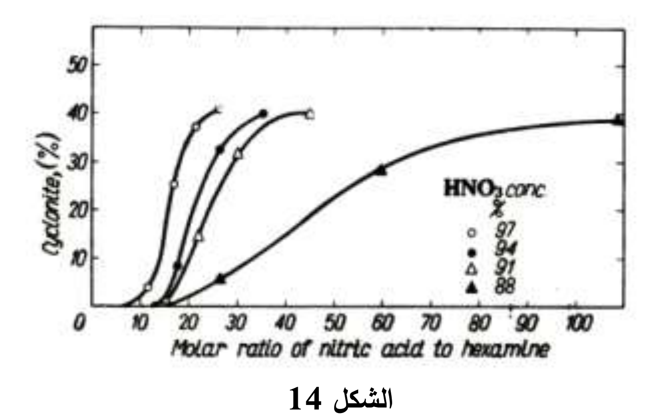
إن وجود كل هذه المنتجات في الحمض المنهك يجعل تخزينه أمراً صعباً للغاية . وبعض هذه المنتجات الثانوية قد تلوث السيكلونيت وتقلل من استقراره.

في أثناء البحث عن طرق للتخلص من هذه المنتجات ، عُمل بطريقة تم من خلالها تحريض تفكك هذه المنتجات وتحت شروط مضبوطة بدقة . ويكون سبب التفكك على سبيل المثال ، صب المزيج على الماء الساخن بعد النيترة . تتوافق كمية الماء ودرجة الحرارة بحيث يحتفظ بالتركيز 50 –55% من HNO_3 ودرجة الحرارة 70 – 90°م . يترسب السيكلونيت النقي بشكل عالي وينبعث NO_2 الناتج عن تفكك كل المنتجات غير المستقرة ويسمى هذا : طريقة أو عملية طرد الغازات . وبسبب التفاعلات الجانبية ، لا يتجاوز المردود من نيترة الهكسامين 75 – 80% (وذلك عندما يحسب حسب الموازنة (37) أو (38) ، ويمكن الحصول على 110 – 119 كغ سيكلونيت من 100 كغ من هكسامين . وقد درس Dunning و Millard و Nutt معدل نيترة الهسكامين بتراكيز متعددة لحمض النيتريك وفي الدرجة ٠.٠ْم وحصل على نتائج معينة ، أُعطي البعض منها في الجدول 20 وبرسم بياني في الشكل (13) التالي :



كذلك فحص Uroom و Winkler حركية نيترة الهكسامين إلى السيكلونيت بتراكيز مختلفة لحمض النيتريك في الدرجة .·. ْم وتوصلا إلى الخلاصات العامة التالية :

(1) يمكن الحصول على مردود أعظمي (حوالي 40٪ من الكمية النظرية المحسوبة بالاعتماد على الفورم ألداهيد المستخدم أي 80٪ من الكمية المحسوبة بالاعتماد على الهكسامين بكل تراكيز حمض النيتريك المستخدم أي 88 – 97٪ (الشكل 14) وقد وُجد أن النسبة المولية الدنيا لحمض النيتريك تزداد من 1:26 وبنسبة 97% من الحمض إلى 1:110 بنسبة 88% من الحمض .



الشكل 14

(2) يزداد معدل الـ nitrolysis بشكل سريع مع ازدياد النسبة المولية لحمض النيتريك إلى الهكسامين وتستمر بذلك بعد أن ترتفع النسبة المولية فوق تلك النسبة اللازمة من أجل الحصول على نواتج عظمى الشكل 15 .

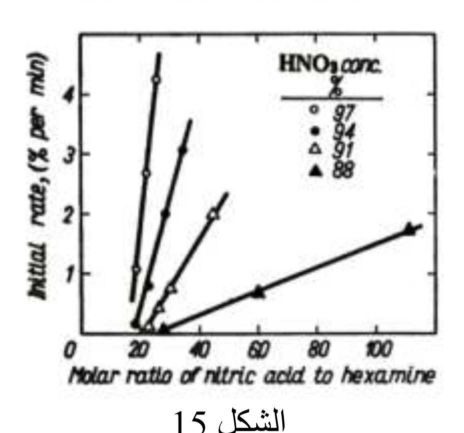
ومن أجل 85 – 95% من HMO_3 في الدرجة ° ∴ م استنتج العلماء الموازنة الاختبارية التالية :

$$x = A\,(1 - e^{\frac{t}{t}})$$

وحسب المعطيات والبيانات البريطانية تبلغ درجة حرارة نيترة 1 كغ من الهكسامين إلى السيكلونيت 277 كالوري / كغ . وحسب البيانات الألمانية (Schnurr) تبلغ 500 كالوري / كغ .

TABLE 20

Time, min	Concentration of HNO_3 99%	96%	93%	90%	85%
	Yield of cyclonite [% of theoretical according to equation (37) or (38)]				
1.5	–	55.7	–	–	–
2.5	66.9	68.7	40.9	13.3	–
6.5	70.2	75.3	65.8	30.5	–
12	74.6	74.7	73.4	45.4	–
24	80.9	79.2	77.2	59.9	14.9
50	80.5	–	–	63.9	26.2
100	–	–	–	–	33.0
120	–	–	–	–	32.6



الشكل 15

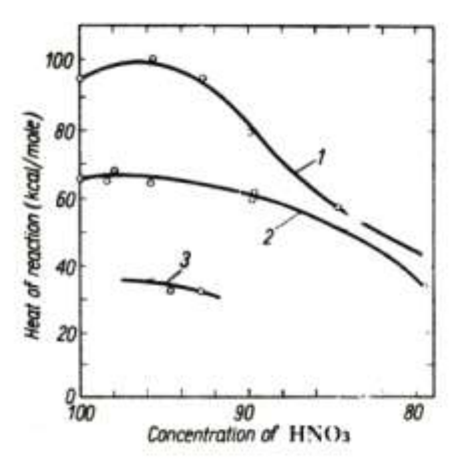
قدم Gilpin و winkler درجات الحرارة الآلية للنيترة وذلك عندما يحضر السيكلونيت بطرق مختلفة :

هكسامين + حمض النيتريك (97.5 %) – ΔH = 88.0 كالوري / مول .

نترات هكسامين + حمض النيتريك (97.5 %) – ΔH = 69.2 كالوري / مول .

ثاني نترات هكسامين + حمض النيتريك (97.5 %) – ΔH = 41.7 كالوري / مول

يستمر تشكل ثاني هكسامين من الهكسامين وحمض النيتريك مع تأثير حراري يقدر بـ – ΔH = 33.5 كالوري/مول كذلك تتحول نترات هكسامين إلى ثاني نترات مع انبعاث حراري يقدر بـ – ΔH = 15.7 كالوري / مول .

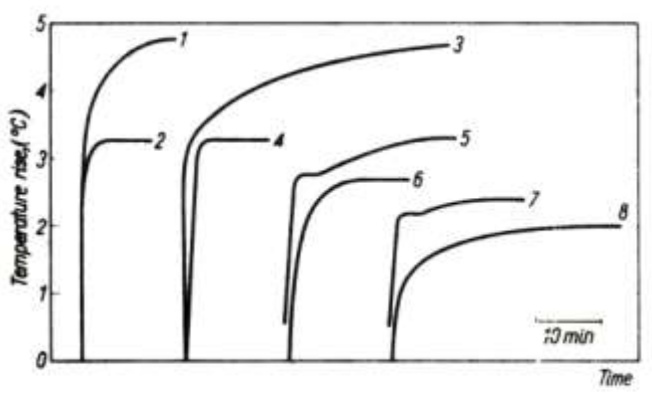


الشكل 16

وبالاعتماد على هذه الأشكال ، توصل العلماء إلى أن ثاني نترات هكسامين يتشكل على مرحلة واحدة في أثناء نيترة هكسامين إلى السيكلونيت .

قدم Dunning ، Millard و Nutt رسماً بيانياً (الشكل 16) يوضح العلاقة بين حرارة نيترة هكسامين إلى السيكلونيت وبين تركيز حمض النيتريك (ضمن مدى 80 – 99%) ويوضح الرسم البياني الحرارة المتكاملة للتفاعل في الكالوري لكل مول من هكسامين في الدرجة 20 و 35.5°م وثاني هكسامين في الدرجة 35.5°م.

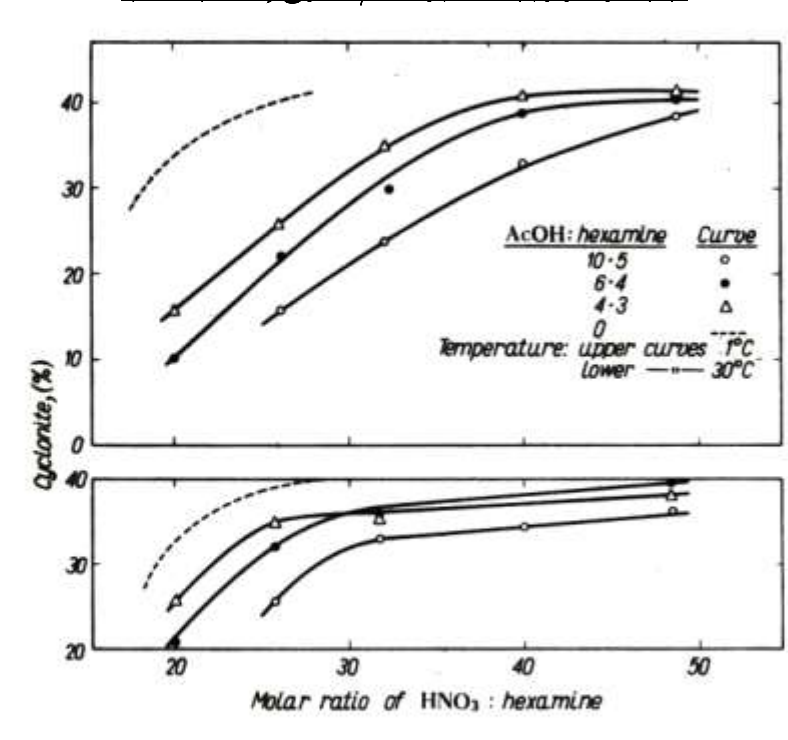




الشكل 17

تتغير درجات الحرارة خلال النيترة مع تراكيز مختلفة للحمض عند الدرجة 20 و 35.5 °م وهذه التبدلات موضحة في رسم بياني آخر (الشكل 17) . التبدلات في شكل المنحنيات يمكن ملاحظتها بشكل خاص عندما تستمر النيترة في الدرجة – 35.5 °م . وخلال النيترة بـ 85 % من الحمض وفي الدرجة – 35.5 °م تتوافق كمية الحرارة المنبعثة مع تشكل ثاني نترات هكسامين فقط . ويبدو أن التفاعل يتوقف عند هذه المرحلة وتحت هذه الشروط .

وقد درس Kirsch و Winkler تأثير حمض الخل على nitrolysi الهكسامين إلى السيكلونيت . تمت الاختبارات والتجارب في الدرجات 1 °م والدرجة 30 °م وباستخدام نسب مولية متنوعة من حمض الخل / هكسامين ، وبتغير نسبة حمض النيتريك / هكسامين ما بين 1:26 و 1:81 . وجد بأن حمض الخل يخفض من معدل التفاعل ومردود السيكلونيت (الشكل18) .



الشكل 18

ولكن حتى مع أكثر محاليل الهكسامين المخففة في حمض الخل (ذات النسبة المولية 1:10.5) فإن المردود النهائي من السيكلونيت يقارب الحد الأعظمي 80% عند نسبة مولية لحمض النيتريك إلى الهكسامين تقدر بـ 1:48. وبغياب حمض الخل تم الحصول على هذا المردود ، وذلك عندما تكون النسبة المولية فقط 1:26 . ويبدو أن بعضاً من حمض النيتريك يستخدم في التفاعل مع حمض الخل وقد كان لذلك غير متاحاً من أجل الـ nitrolysis .

وهناك طرق متنوعة من أجل استخدام والاستفادة من الحمض المنهك المتبقي عند نيترة هكسامين . ومن الممكن القيام بما يلي :

(1) تقطير حمض النيتريك والاستفادة من نترات الأمونيوم المتبقي بعد التقطير من أجل أغراض أخرى .

(2) تعديل الحمض بالأمونيا ، وبهذا يتم إنتاج نترات الأمونيا .

(3) الاستفادة من الحمض من أجل تحضير ثاني نترات هكسامين ونيترة ثاني نترات المستحصل عليه إلى السيكلونيت ببعض الصعوبة ، وجزء من ثاني نترات يبقى بدون تغيير في المنتج . وبما أن ثاني نترات لا يكون مستقراً بشكل كافي لذا فإن وجوده في السيكلونيت يكون غير مرغوباً .

بالإضافة إلى أنه قد يستخدم من أجل تصنيع السيكلونيت بواسطة تبني طريقة متحدة ، وذلك باستخدام هكسامين ثاني نترات ونترات الأمونيوم وبلا ماء حمض الخل وسوف نناقش هذا لاحقاً في فصول تالية .

وقد استخدم مصنع في Avigliana (في إيطاليا) طريقة مختلفة تماماً من أجل معالجة واستخدام الحمض المنهك الحاوي على 45 % من HNO_3 ، وبعد ترسب السيكلونيت على البارد يعرض الحمض للتقطير وذلك لاسترداد الفورم ألداهيد الذي يحتويه . مع الأخذ بعين الاعتبار أن تقطير الحمض الذي لم يمر في عملية إزالة الغازات يكون خطراً جداً ، وذلك إن تمت العملية في درجة حرارة منخفضة وتحت الضغط . (إن الدرجة 40°م هي الدرجة الموصى بها) .

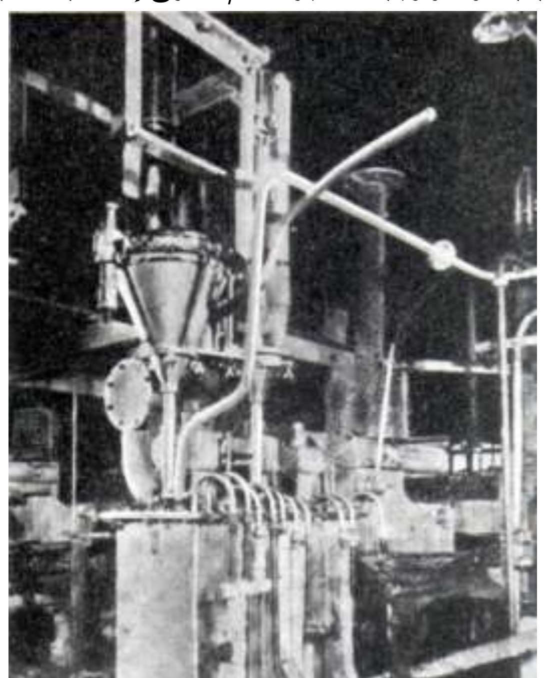
الطريقة البريطانية :

النيتـــرة : فـي أثنـاء القيـام بطريقـة الإنتـاج المسـتخدمة فـي مصـنع فـي Bridgwater ، يلقم النيترة بشكل مستمر بحمض النيتريك والهكسامين ومنتج النيترة مع الحمض الذي يجري بشكل مستمر . يكون جهاز النيترة مصنوعاً من التسانلس ستيل بطول 90 سم وعرض 32 سم وارتفاع 80 سم وهو مقسم بواسطة جدران تجزئة إلى ثلاث حجرات . وكل حجرة تحتوي على محراك دوّار ذو سرعة عالية . تزود الحجرة الأولى بثلاث وشيعات تبريد متحدة المركز من التسانلس ستيل وبقطر 16ملم وبسطح تبريد تبلغ مساحته 1.85 سم^2 . تحتوي الحجرتين الباقيتين على وشيعات مفردة . تطرد الغازات إلى أبراج الامتصاص من خلال أنابيب نووية من الغطاء إلى جهاز النيترة ويزود الأنبوب من الحجرة الأولى بزجاج شاف من أجل ملاحظة لون الغازات فإن كان اللون بنياً ، عندها يجب تفريغ

محتويات جهاز النيترة إلى صهريج الغمر تحت جهاز النيترة . والهكسامين المخزون فوق الأرضية يقدم بواسطة ناقل لولبي إلى الحجرات الأولى والثانية من جهاز النيترة وذلك عبر مدخل وفتحة بقطر 5 سم. إن آلية التلقيم تنظم وترتب بحيث تتلقى الحجرة الثانية ربع الكمية الداخلة إلى الحجرة الأولى . إن المعدل الذي يتم عنده تقديم كامل الكمية من الهكسامين إلى داخل جهاز النيترة قد يتنوع من 56 إلى 170 كغ / ساعة .

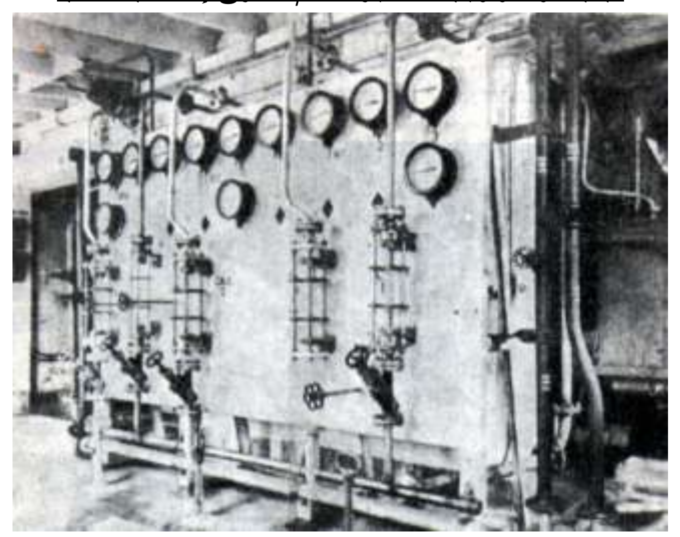
كما أن وزن حمض النيتريك المقدم إلى الحجرة الأولى عبر أنبوب بقطر 2.5 سم يكون ضعف وزن هكسامين بمقدار 12 مرة . يجب ألا يسمح لدرجة الحرارة في الحجرات الأولى والثانية من جهاز النيترة أن ترتفع فوق 25°م ويتم الضبط والتحكم بواسطة التبريد المكثف . وفي الحجرة الثالثة يحتفظ بدرجة الحرارة عند 38°م وذلك بإمرار ماء دافئ عبر الوشيعة . يتوضع الفائض من الحمض ومنتج التفاعل في الحجرة الثالثة على بعد 58 سم من القاع .

إن شكلاً عاماً لجهاز النيترة موضح في الشكل 19 . يتوضع صهريج غمر في أسفل جهاز النيترة ويتصل به بواسطة أنبوب بقطر 7.5 سم . يملأ الصهريج بمحلول مائي من اليوريا والتي عند التفاعل مع أكاسيد النيتريك تقلل وبشكل ملحوظ كمية الأدخنة البنية اللون المنبعثة عند تفريغ حمولة جهاز النيترة في داخله

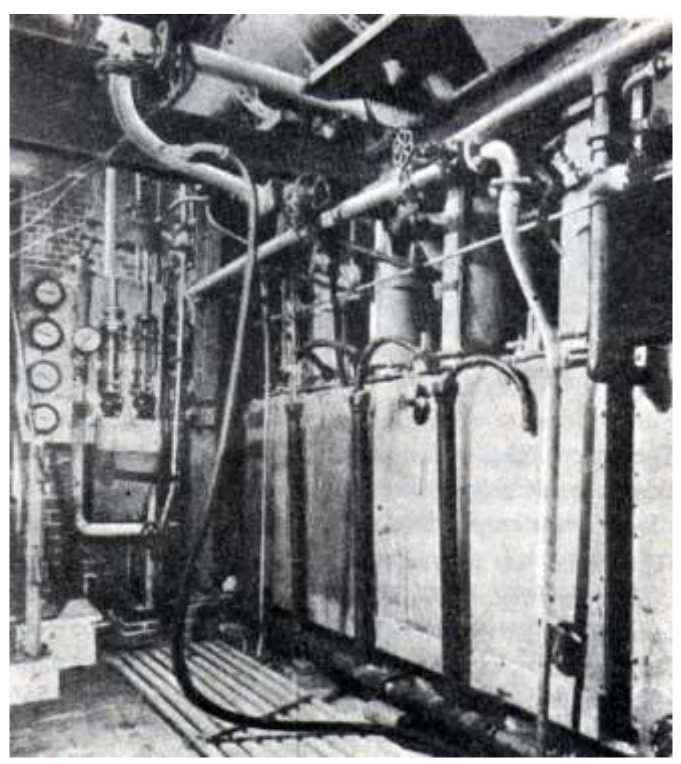


الشكل 19

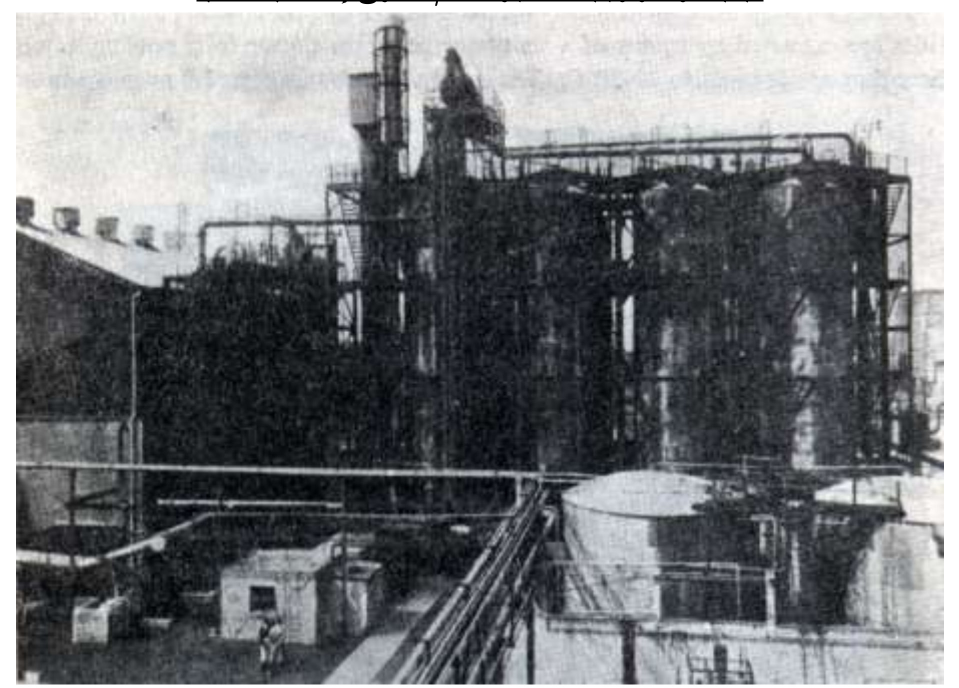
التخفيف : إن السائل الذي يترك جهاز النيترة عبر تيار متدفق يمر إلى وحدة التخفيف أدناه . وهنا يحدث تفكك منتجات النيترة غير المستقرة وكذلك ترسب السيكلونيت . تقسم وحدة التخفيف (الشكل 21) ذات الأبعاد 265 × 60 × 115 سم إلى أربعة حجرات وكل واحدة منها تحتوي على محراك دوار (195 دورة لكل ثانية) ووشيعة تسخين .



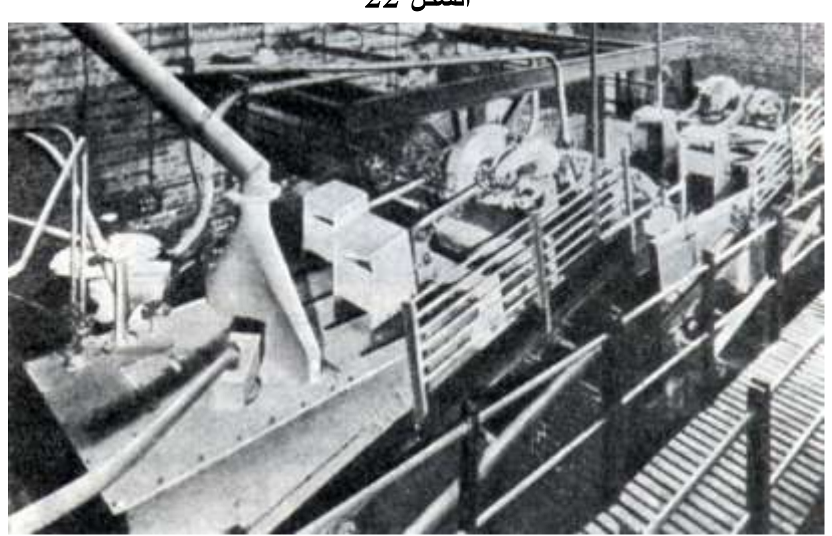
الشكل 20



الشكل 21



الشكل 22

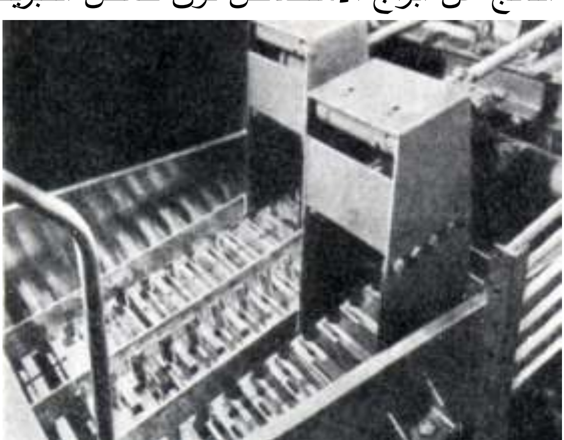


الشكل 23

تملأ وحدة التخفيف بشكل مستمر إلى مستوى 65 سم بـ55% من حمض النيتريك . وبما أن السائل الحاوي على الكثير من الحمض المركز يجري من جهاز النيترة فإنه يضاف الماء للحفاظ على هذا التركيز . ويحتفظ بدرجة الحرارة

75°م في داخل وحدة التعديل والتخفيف بواسطة وشيعات تسخين . وخلال مرحلة التخفيف تنبعث أكاسيد النيتريك بشكل غزير أكثر من 7 كغ / سا ويتم استخلاص هذه الأكاسيد بواسطة جهاز تهوية أو أداة حقن بخارية إلى برج التبريد حيث توضع في الدرجة 20 – 30°م ، والبرج الذي يبلغ قطره 1.8 م وبارتفاع 3.13 يحتوي على أنابيب فولاذية تبرد بشكل خارجي بالماء . وهنا يكثف بعض البخار وتمرر أكاسيد النيتريك إلى أبراج الامتصاص (الشكل 22)

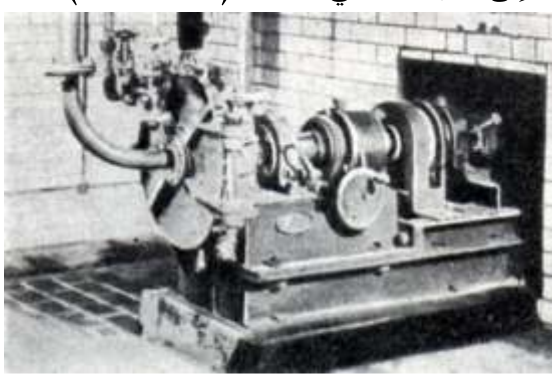
الترشيح : يمرر مستعلق السيكلونيت في حض النيتريك عبر أنبوب بقطر 7.5سم إلى مرشح خوائي مستمر (الشكل 23 ، 24) المغلقة بفولاذ يصدأ . يرتبط مجموعة الأنابيب المتصلة لولبياً بمجموعة امتصاص والذي ينقل أكاسيد النيتريك إلى أبراج الامتصاص . ينقل المنتج بعد أن يرشح بشكل ميكانيكي إلى مرشح آخر والذي يغسل فيه السيكلونيت بالماء البارد حتى يكتمل إزالة التحميض قدر الإمكان . تزيل وتبعد الكاشطات الميكانيكية السيكلونيت الرطب والمغسول عن ناتج الترشيح وينقل في عربات من أجل تنقيته وتكريره . يقطر الحمض المنهك والحمض الناتج عن أبراج الامتصاص فوق حمض الكبريت .



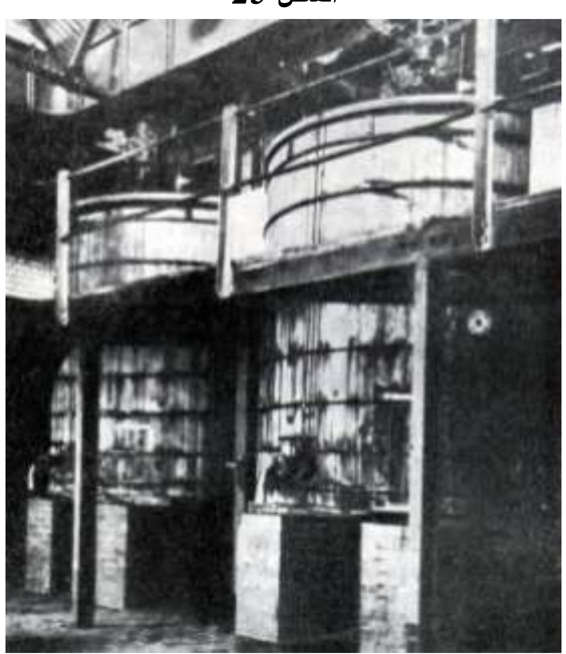
الشكل 24

التنقية : يتألف السيكلونيت الخام من بلورات ذات أحجام متعددة . وما يزال يحتوي على 0.1 – 0.2 % من حمض النيتريك . ومن أجل تنقية مستعلق

السيكلونيت في الماء ، ينقل بواسطة الامتصاص بواسطة أوعية من الستانلس ستيل إلى مطاحن قرصية من الستانلس ستيل . (الشكل 25) حيث تطحن بلورات السيكلونيت بشكل ناعم ودقيق . ومن المطحنة يضخ المنتج المطحون المستعلق في الماء إلى أحواض غلي خشبية (الشكل 26) .



الشكل 25



الشكل 26

بطول 250 سم وقطر 240 سم . للأحواض أرضيات مائلة (منحدرة) وهي مزودة بمحراك وأنبوب يؤمن البخار الحي وهناك صمامين في الجوانب : واحد

منهما الجزء الأسفل من الحوض ويمكن استخدامه من أجل تفريغه والآخر على بعد 105 سم من العقد يستخدم من أجل صفق السائل . وكل حمولة تصل إلى حوالي 2500 كغ من السيكلونيت الجاف .

يسمح لمستعلق السيكلونيت المطحون أن يتوقف في الحوض لمدة 3/4 ساعة بعد ذلك يصفق السائل من فوق طبقة السيكلونيت ويسمح له بالجريان عبر المرشح الذي يحتبس ويحجز أي منتج مجزأ بشكل ناعم ودقيق وبعدها بعيداً بواسطة الماء بعد أن يصفق السائل يملأ الأنبوب بالماء البارد ، وتحرك المحتويات ويسمح لها بالتوقف ثانيةً وبعد ذلك تصفق تكرر هذه العملية ثلاث مرات وبعدها يغسل السيكلونيت بالماء الساخن عند الدرجة 90 – 100°م لمدة 12 ساعة . وبعد الغسل يصفق السائل ويبعد السيكلونيت الرطب عن الأنبوب إلى المرشح . يحتوي السيكلونيت المرشح على 10 % ماء ويذهب إلى الوحدة التي يجهز فيها المزيج الانفجاري .

توازن المادة : من أجل إنتاج 1000 كغ من السيكلونيت يستلزم كمية 833 كغ من الهكسامين و 8779 كغ من الـ HNO_3 وتسترد كمية 3482 كغ من 55% من HNO_3 من أبراج الامتصاص . وهكذا فإن الاستهلاك الصافي من HNO_3 من أجل النيترة يبلغ 1868 كغ بالإضافة إلى ذلك تستخدم كمية 460 كغ من HNO_3 .

الطريقة الألمانية :

وقد دعيت هذه الطريقة باسم طريقة -SH ويسمى السيكلونيت بـ SH-Salz بعد Schnurr الذي طور الطريقة في عام 1937 – 1938 .

يضاف الهكسامين إلى 99 % من حمض النيتريك بنسبة جزء واحد من الهكسامين إلى 8 أجزاء من الحمض . في جهاز نيترة بسعة 1.5 م^3 وتعمل بنظام الوجنات ، يحتفظ بدرجة الحرارة بين 5 و 10°م في جهاز النيترة وذلك بواسطة وشيعة مبردة بمحلول ملحي ، تستغرق عملية النيترة ساعة واحدة .

بعد ذلك تجري محتويات عدد من أجهزة النيترة بشكل مستمر عبر سلسلة من المفاعلات والتي يبقى فيها مزيج التفاعل لمدة 2 ساعة وخلال هذه الفترة يكتمل تفاعل النيترة . يحتفظ بدرجة الحرارة في هذه المفاعلات عند الدرجة 15 – 20°م . عندما يكتمل التفاعل ، يقدم الكل إلى مجموعة مؤلفة من ستة أجهزة تخفيف بالماء ويحتفظ بها عند الدرجة 70 – 75°م . تبلغ سعة جهاز التخفيف (التعديل الأول) 3 م^3 والأجهزة الأربعة المتبقية تبلغ سعتها 1.5 م^3 والأخير تبلغ سعته 3 م^3 وأحياناً من ثاني أكسيد النتروجين وتصل كمية الماء المضاف إلى جهاز التخفيف حداً يجب عندها أن يبقى تركيز HNO_3 50 % .

وعند هذا التركيز ، يترسب السيكلونيت بشكل كامل . بعد ذلك مستعلق من السيكلونيت في الحمض يجري إلى مجموعة من المبردات التي يبرد فيها بشكل خوائي وبعدها يغسل بالماء ، وأساساً يتم تنقية المنتج بواسطة الغلي بالماء في أوتوكلاف وتحت ضغط 3.5 ضغط جوي وفي درة حرارة 140°م لمدة 2 ساعة وبما أن هذا ينطوي على خطر الانفجار ، فإنه يبطل بواسطة التبلور من الأستون تمرر أكاسيد النيتريك المنبعثة في جهاز التعديل عبر فاصل مخروطي والذي يحبس القطرات السائلة وبعد ذلك إلى أبراج الامتصاص التي يتم فيها تركيز 50% من الحمض المنهك ليعطي 60% من حمض النيتريك .

ومن أجل إنتاج 1000كغ من السيكلونيت (SH – Salz) بهذه الطريقة ، يستلزم الأمر 830 – 840 كغ من الهكسامين و 7100 كغ من 99 % من حمض النيتريك وتسترد كمية 5200 كغ من HNO_3 وتكثف إلى حد التركيز الأولي . يبلغ الاستهلاك الصافي من الحمض 1700 كغ . وحسب البيانات الأخرى ، يبلغ الاستهلاك من المادة الخام لكل 100 كغ من السيكلونيت ما يلي : 880 كغ من هكسامين و 6800 – 7760 كغ من 99 % من حمض النيتريك . والتي يستخدم منها : 1720 – 1850 كغ في التفاعل بينما تسترد 5080 – 5850 كغ كـ 99 % من HNO_3 .

إن المواصفات النوعية الألمانية لـ السيكلونيت (SH-Salz) هي :
درجة الانصهار فوق 200 ْم . درجة حرارة الاشتعال 215 – 230 ْم .
الكثافة الظاهرية 700 غ / لتر . خسارة الوزن عندما يجفف في الدرجة 100 ْم ولمدة 5 ساعات يجب ألا تتجاوز 0.01 % .

اختبار Abel الحراري في الدرجة 120 ْم (في حمام من البارفين) : يستغرق 10 دقائق بدون تغير واضح في ورقة الاختبار (بعد مرور 20 دقيقة يكون التلون الخفيف مسموحاً ومقبولاً به) إن الخلاصة المائية (المستحصل عليها بواسطة غلي السيكلونيت بالماء) يجب أن يكون لها تفاعلا معتدلاً ولا تحتوي على أيون Cl^- ، SO_4^{-2} أو أيون NO_3^- . ويسمح فقط بكميات ضئيلة من الأمونيا وفورم الألداهيد (يحدد الأخير بواسطة محلول الفوشين الذي يزال لونه بـ SO_2) .

يجب ألا يحتوي المنتج على أكثر من 0.1 % من المادة غير الذوابة في الأسيتون . يجب ألا يحتوي محلول الأسيتون على أكثر من 0.2 % من الحمض. إن محلول الأسيتون المترسب مع الماء يجب ألا يحتوي على أيونات SO_4^{-2} . إن السيكلونيت المعد من أجل الشحنات الانفجارية العالية يجب أن يمر عبر شبكات غربال بقطر 0.60 ملم . وإن كان الأمر ضرورياً ، قد يمزج السيكلونيت مع شمع مونتان Montan Wax . تبلغ كميات السيكلونيت 2500 – 2700 كغ ، إلا أن كمية 12.5 كغ تلف في عبوات ورقية وتوضع في صناديق كرتونية مزودة بأغطية وتثبت الأغطية بواسطة شريط لاصق .

2– تحضير السيكلونيت من الهكسامين ، حمض النيتريك ونترات الأمونيوم :

عمل بهذه الطريقة Knoffler "وتعرف بطريقة K". وتعتمد هذه الطريقة على حقيقة أن الهكسا ميثيلين رباعي الأمين يحتوي على 6 مجموعات ميثيلين لكل 54 مجموعات أمينو ، أي أن عدد مجموعات الأمينو يكون أدنى من العدد اللازم من أجل الحصول على جزيئين من السيكلونيت . ومن أجل تأمين مجموعتي أمينو

إضافيتين تضاف الكمية اللازمة من نترات الأمنيوم إلى حمض النيتريك المنترج وذلك حسب العادلة التالية :

(42)

$$C_6H_{12}N_4 + 2NH_4NO_3 + 4HNO_3 \rightarrow 2(CH_2N.NO_2)_3 + 6H_2O$$

ويستحصل على (ناتج) في المردود فوق تلك المحسوبة على أساس هكسامين المستخدم . ويستخدم التفاعل فقط عند درجة الحرارة العالية (حوالي 80°م) ويعتبر هذا أمراً حسنا لأن مزيج التفاعل من حمض النيتريك والهكسامين ونترات الأمونيوم قد تسخن إلى درجة حرارة التفاعل المطلوبة وبدون الخوف من الانفجار بينما يكون مزيج التفاعل بدون نترات الأمونيوم خطراً في درجة الحرارة التي تتجاوز الدرجة 25°م .

كما أن السكلونيت يمكن أن يحضر بواسطة تأثير حمض النيتريك ونترات الأمونيوم على الهكسا ميثيلين ثلاثي بيروكسيد ثاني الأمين والذي سيدرس لاحقا

ومن المفترض أن السيكلونيت يتشكل من هذه المادة وذلك لأنه يحتوي على المجموعات $- CH_2 - N$ تقترب وتتصل ستة مجموعات ميثيلين بذرتي نتروجين .

وحسب الدراسة التي جرت في مصنع في Elsnig يتم ضبط النيترة في المفاعلات ذات السعة 500 ليتر والتي يضاف فيها جزء واحد لكل 8.6 جزء من حمض النيتريك + الكمية المحسوبة من نترات الأمونيوم على 99 % من حمض النيتريك ، يحتفظ بدرجة الحرارة عند 15°م في جهاز النيترة وذلك بواسطة التبريد ويدخل مزيج التفاعل جهاز التفاعل الذي يكون مزوداً بعدد من الأنابيب العمودية المسخنة داخلياً بالماء الساخن . وهنا يسخن مزيج التفاعل إلى 80°م ويحتفظ بدرجة الحرارة هذه لمدة 30 دقيقة بينما يحدث التفاعل 42 والذي يشتمل على نترات الأمونيوم . يعد ذلك يقدم المزيج داخل عبوة موضوعة أدناه حيث يبرد الكل إلى الدرجة 20°م .

عندما يكون المردود من السيكلونيت 90% تقريباً فإنه يتبلور حسب الطريقة التالي : حيث يفصل المنتج عن الحمض المنهك بواسطة مرشح دوار ثم يغسل بالماء ويعدل بـ50% من محلول كربونات الصوديوم يتبلور من الأسيتون .

وفي الطريقة المذكورة أعلاه يكون من الصعب الاستفادة من الحمض المنهك وذلك بسبب الكمية الملحوظة من نترات الأمونيوم الموجودة فيه . إن الطريقة العادية التي يتم فيها استرداد حمض النيتريك بواسطة التقطير بحمض الكبريت والتكثيف ليست عملية وذلك لأن أملاح الأمونيوم تترسب في أعمدة التقطير ، الأنابيب ، الصمامات .. إلخ .

ولذلك فقد تم تطوير الطريقة التالية : إذ أنه بعد أن يرشح السيكلونيت ، يبرد الحمض المنهك إلى الدرجة − 12 °م . يتبلور ثلاثي نترات الأمونيوم ويفصل في طارد مركزي ويعاد تدويره إلى جهاز النيترة . وبعد الطرد المركزي يحتوي الحمض على 10 % من السيكلونيت وكمية لا بأس بها من نترات الأمونيوم . ولذلك فإنه يعامل ليعطي السيكلونيت ، فيتحول حمض النيتريك إلى نترات الأمونيوم . يسمح للحمض بالتوجه إلى وعاء بسعة 3 م^3 حيث يعدل بالأمونيا الغازية بينما ترفع درجة الحرارة إلى 70°م . يفصل السيكلونيت المتشكل على مرشح خوائي ويبرد ناتج الترشيح عندما يتبلور فقط ثلثي نترات الأمونيوم . ينفصل الأخير في طارد مركزي ويستخدم في تحضير الخلطات الانفجارية . والكميات الصغيرة من الهكسامين ثنائي النترات ونترات الأمونيوم الذي يبقى في السائل يتم استردادها كمزيج وذلك بواسطة تركيز المحلول وبعد ذلك تعاد إلى جهاز النيترة .

ولإنتاج 1000 كغ من السيكلونيت يلزم :

480 – 500 كغ من الهكسامين . و 4800 كغ من نترات الأمونيوم . و 8600 كغ من حمض النيتريك والتي سنسترد منها :

3600 كغ من نترات الأمونيوم . و 7200 كغ من حمض النيتريك .

يصل الاستهلاك من نترات الأمونيوم إلى 1200 كغ ومن حمض النيتريك إلى 1400 كغ .

$SO_2(OK)(NH_2) + CH_2O \xrightarrow[ph = 5]{30^{\circ}C} SO_2(OK)(N{=}CH_2)$

(3) تحضير السيكلونيت من حمض سلفاميك والفورم ألداهيد وحمض النيتريك:

قام wolfram في عام 1934 بتطوير طريقة من أجل تحضير السيكلونيت من حمض سلفاميك فورم الألداهيد وحمض النيتريك . وتعرف هذه الطريقة .w والسيكلونيت المستحصل عليه هكذا يدعى باسم w-salz . يعتمد طريقة .w على تكثيف ملح البوتاسيوم لحمض سلفاميك بفورم الألداهيد وعلى نيترة المنتج المكثف (ملح أبيض ، أساس schiff من النموذج XVIII) مع حمض النيتريك وبدءاً من انهيدرايد السلفوريك والأمونيا تستخدم سلسلة التفاعلات التالية :

(a)
$$SO_3 + 2NH_3 \longrightarrow SO_2(ONH_4)(NH_2)$$

(b)
$$2SO_3 + 3NH_3 \longrightarrow (ONH_4)SO_2{-}NH{-}SO_2(NH_2)$$

(c)
$$NH_4OSO_2NH_2 + (NH_4OSO_2)_2NH + Ca(OH)_2 \longrightarrow (NH_2SO_2O)_2Ca + CaSO_4 + 3NH_4OH$$

(d)
$$NH_4OSO_2NH_2 + K_2SO_4 \longrightarrow 2NH_2SO_2OK + CaSO_4$$

(e)
$$SO_2(OK)(NH_2) + CH_2O \xrightarrow[ph = 5]{30^{\circ}C} SO_2(OK)(N{=}CH_2)$$

$$3SO_2(OK)(N{=}CH_2) + 3HNO_3 \longrightarrow (CH_2.N.NO_2)_3 + 3KHSO_4 \quad (43)$$

إن الأمونيا المنبعثة في أثناء التفاعل (c) وخلال تحضير سلفامات الكالسيوم، يعاد تدويرها لتساهم في التفاعلات (b , a) وبما أن سلفامات الكالسيوم تذوب بسهولة ، فإنها تتحول إلى ملح بوتاسيوم ذواب بشكل ضئيل وذلك بواسطة التفاعل (d) ، وقد تفحص آلية هذه التفاعلات كل من Binnie و Cohen وقد أوضحت الدراسات لأشعة X للشبكة البلورية لهذا المركب وكذلك البحوث الكريومترية أن للمركب XVIII بنية مؤقتة حلقية أي بنية حمض 1 ، 3 ، 5 (XVII a) triazo cyclo hexane trisulphonic acid

$$\text{KO}_3\text{S—N(CH}_2)\text{—}\ldots \quad \text{1,3,5-tri}(N\text{-}SO_3K)\text{-hexahydro-1,3,5-triazine} \qquad \text{XVII a}$$

وعند المعالجة بحمض النيتريك وتحت شروط لامائية بشكل كامل (80 % من حمض النيتريك و 20 % من SO_3) فإن المركب XVIII يعطي السيكلونيت بواسطة استبدال مجموعات السلفو بمجموعات نترو (80 % من المردود النظري) إن التفاعل ذو أهمية معينة وذلك لأن السيكلونيت لا يتفكك على الرغم من وجود حمض الكبريت في مزيج النيترة والسبب هو أن الوسط يكون لا مائياً بشكل كامل وذلك لوجود زيادة من SO_3 .

ومن أجل نيترة المركب XVIII استخدم مزيج النيترة التالي(krummel) :

HNO_3 80 –81% . H_2SO_4 4 –5% . SO_3 13–14% . N_2O_4 1–2 %.

تم تحضير هذا المزيج من 99 % من حمض النيتريك وبلا ماء حمض الكبريت . وقد تم تقديم " الملح الأبيض" XVIII إلى المزيج في درجة حرارة 30م . كذلك أُبعدت الحرارة المنبعثة أثناء النيترة (والتي تقارب 500 كالوري / لكل غرام من السيكلونيت بواسطة وشيعة التبريد . إن السيكلونيت المتشكل بهذه الطريقة يعلق جزئياً في سائل النيترة ، كما أن إضافة الماء بشكل كامل يرسب المنتج الذي يفصل فوق مرشح خوائي ويكون تركيب الحمض المنهك :

HNO_3 23 %	H_2SO_4 13 – 14 %
$KHSO_4$ 10 – 11 %	H_2O 52 – 54 %

بعد ذلك يغسل السيكلونيت بالماء وبعد تعديل الحمض المتبقي بـ 5 % من محلول كربونات الصوديوم تعاد بلورته ، ومبدئياً يبلور السيكلونيت من نترو البنزين . ولكن ثبت أن هذا الأمر يكون خطيراً وذلك بسبب درجة الغليان المرتفعة للمذيب، وبعد أن دُمر المعمل بسبب الانفجار تم تبني البلورة من الأسيتون . وتزال نيترة الحمض المنهك وتسترد $KHSO_4$ من المسترجع retor

يتراوح المرود المستحصل عليه من 80 إلى 90 % وذلك بالاعتماد على الفورم ألداهيد المستخدم . وقد ثبت أن هذه الطريقة أكثر فائدة من الطرق الأخرى وقد توقفت في نهاية الحرب العالمية الثانية .

(4) تحضير السيكلونيت من البارافورم ألداهيد ونترات الأمونيوم وبلا ماء حمض الخل :

لقد عمل بهذه الطريقة Ebele وعرفت باسم طريقة "E" في ألمانية . كذلك تبنى هذه الطريقة وعمل بها بشكل مستقل Ross و Schiessler في كندا في عام 1940 . في هذه العملية يخضع بارا فورم الألداهيد ونترات الأمونيوم لعملية إزالة تميؤ تحت تأثير بلا ماء حمض الخل مع تشكل السيكلونيت وذلك حسب المعادلة التالية : (44)

$$3CH_2O + 3NH_4NO_3 + 6(CHCO)_2 \longrightarrow (CH_2N.NO_2)_3 + 12CH_3COOH$$

وقد أدت دراسات wright و winker وأتباعهما إلى خلاصة مفادها أن هذه الطريقة تشتمل على خطوتين هامتين :

الأولى : هي تحضير وتصنيع هكساميثلين رباعي الأمين في بلا ماء حمض الخل من بارافورم الألداهيد ونترات الأمونيوم حسب المعادلة التالية : (45)

$$6CH_2O + 4NH_4NO_3 + 3(CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 + 6CH_3COOK$$

إن الخطوة التالية هي المعروفة بالـ nitrolysis : (46)

$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 \longrightarrow (CH_2N.NO_2)_3 + NH_4NO_3 + 3CH_2O$$

والآلية المفصلة حول هذا التفاعل سوف نناقشها لاحقا .

إن ميزة هذه الطريقة تكمن في حقيقة أن تحضير السيكلونيت يتم بدون استخدام الهكسامين وحمض النيتريك ، وبها يتم تجنب خطر النيترة . ومن جهة أخرى ، يكون من اللازم استخدام بلا ماء حمض الخل والذي يكون غالي الثمن إلى حد ما . وهذه الطريقة تكون آمنة على شرط أن تضبط كما هو مذكور أدناه وبإضافة المواد المتفاعلة إلى بلا ماء حمض الخل المدفئ مسبقاً . و إلا فإن الطبيعة النشارة للحرارة للتفاعل قد تسبب انفجاراً .

لذلك فهو من غير المقبول مزج المواد المتفاعلة وتسخين المزيج ، وذلك لأن هذا يؤدي إلى تفاعل عنيف جداً . كما أن إضافة فلور البورون إلى المزيج يعزز بدء التفاعل ويزيد من أمانه وسلامته .

ويبدو أنه بعيداً عن السيكلونيت والأوكتوجين (XI) ،فإن مشتق N− الأستيل (XXX) وعدد من النترأمينات وخاصة المركبات السلسلية والتي تكون أقل استقرارً من السيكلونيت تتشكل بهذه الطريقة في التفاعلات الجانبية . وللسيكلونيت المستحصل عليه درجة انصهار منخفضة جداً ونسبياً

($190 - 195^{\circ}$) وقد يكون أقل استقراراً من ذلك المحضر بواسطة الطرق الأخرى . إن سلوك التفاعل بوجود فلور البورون يقلل من عدد المنتجات الثانوية. وبما أن معظم المركبات السلسلية كمنتجات ثانوية تكون أكثر استقراراً في حمض الخل أكثر من السيكلونيت نفسه كما أن تلوث الأخير بهذه المواد قد يتم تجنبه بشكل جزئي وذلك بواسطة ترشيح السيكلونيت من الحمض المنهك . يمكن إعادة تدوير المنتجات الثانوية وذلك لأن البعض منها قد تتحول إلى السيكلونيت وذلك عند المعالجة ببلا ماء حمض الخل ونترات الأمونيوم ضمن الشروط والظروف التي يتم فيها ضبط التفاعل الرئيسي .

تتم مناقشة المنتجات الثانوية المستحصل عليها خلال التفاعل بتفصيل أكبر لاحقا. والتصنيع في Bobingen هو حسب الآتي : يملأ المفاعل من الألمنيوم أو الستانلس ستيل بسعة 1.2م^3 ببلا ماء حمض الخل وبعد ذلك تضاف 0.4% من BF_3 . يدفأ بلا ماء حمض الخل إلى الدرجة $60 - 65^{\circ}$م وفي درجة الحرارة هذه تضاف نترات الأمونيوم وبارافورم الألداهيد بشكل تدريجي . وبسبب درجة الحرارة العالية ولوجود فلور البورون ، يبدأ التفاعل في الحال وتنبعث الحرارة . بعد ذلك يتوقف التسخين ويحتفظ بدرجة الحرارة بواسطة التبريد عند الدرجة $60 - 65^{\circ}$. كما أن إضافة المواد المتفاعلة يستلزم تقريباً 6 ساعات ، وبعد ذلك تبرد محتويات جهاز التفاعل إلى الدرجة 20°م . ينفصل السيكلونيت المترسب عن المحلول فوق مرشح خوائي تبقى المنتجات الثانوية في السائل المنهك .

يستحصل على 160 كغ من السيكلونيت من كل مفاعل . يبلغ الناتج من عدد من المفاعلات حوالي 800 كغ ويتم إقرارها بواسطة الغلي في أوتوكلاف وفي الدرجة 140°م . يقطر الحمض المنهك وذلك لفصل حمض الخل ، إن العجينة الحاوية على السيكلونيت والمنتجات الثانوية التي تتراكم في أسفل المعوجة تبعد وتزال في بلا ماء حمض الخل وتعاد إلى المفاعل بينما تمزج المخلفات (وتبلغ حوالي 20 %) بنترات الأمونيوم من أجل تحضير وصنع متفجرات رخيصة .

يحضر بلا ماء من حمض الخل المقطر بواسطة طريقة الكيتين Keten Method ومع فوسفات الإيثيل كوسيط . يحتوي الماء من ماء عملية غسل السيكلونيت الأول فوق مرشح خوائي على معدل يبلغ 20% من حمض الخل والذي يسترد بالاستخلاص بخلات الإيثيل يبلغ المردود من السيكلونيت على مستوى إنتاج المعمل 63 – 65 % كفورم ألداهيد .

ولإنتاج 1000 كغ من السيكلونيت يستلزم الأمر :

630 – 635 من بارافورم ألداهيد . و1800 كغ من نترات الأمونيوم . و 5000 – 5100 كغ من بلا ماء حمض الخل الحاوي على 19 كغ من فلور البورون .

ومن الحمض المنهك تسترد كمية :

110 كغ من عجينة السيكلونيت والمنتجات الثانوية .

و 4150 – 4200 كغ من بلا ماء حمض الخل .

وهكذا يصل الاستهلاك من بلا ماء حمض الخل لكل 1000 كغ من السيكلونيت إلى 800 كغ .

وحسب البيانات والمعطيات الألمانية فإن المنتج المستحصل عليه يحتوي على :

93.5 % من السيكلونيت

6.0 % من أوكتوجين .

0.5 % من مشتق الأستيل (XXIX) .

(5) تحضير السيكلونيت من ثنائي نترات الهكسامين وثنائي نترات الأمونيوم وبلا ماء حمض الخل :

هذه الطريقة هي عبارة عن اتحاد الطرق الأولى والرابعة ، وقد عمل بها W.E.Bachmann في الولايات المتحدة الأمريكية في 1941 وبشكل مستقل من قبل Koffler في ألمانيا في عام 1943 . وفي ألمانيا عرفت باسم طريقة -K.A

. يتفاعل ثاني نترات هكسامين مع ثاني نترات الأمونيوم بوجود إنهيدرايد الخل وعلى العكس من طريقة E فإنه لا تستخدم بارافورم الألداهيد حيث تزود كل مجموعات الميثلين اللازمة بهكسامين بينما تزود مجموعات الأمينو الإضافية بنترات الأمونيوم (كما في طريقة K) .

يدخل حمض النيتريك إلى التفاعل في اتحاد مع هكسامين كثاني نترات الأمونيوم :

$$C_6H_{12}N_4.2HNO_3 + 2(NH_4NO_3.HNO_3) + 6(CH_3CO)_2O \longrightarrow 2(CH_2N.NO_2)_3 + 12CH_3COOH \quad (47)$$

يبلغ المردود بواسطة هذه الطريقة والمحسوب على أساس مجموعات CH_2 في ثاني نترات هكسامين حوالي 75 – 80 % . إن الميزة الحسنة لهذه الطريقة أي طريقة (KA-) مقارنة مع الطريقة E تكمن في حقيقة أن الميثيلين وجزء من مجموعات أمينو اللازمة تقدم على شكل غير ممياً ، وذلك لكون الهكسامين هو مصدرهم ، بينما عند استخدام بارافورم الألداهيد تكون إزالة التميؤ لازمة وضرورية . ولهذا يُستخدم القليل من بلا ماء حمض الخل في طريقة KA وهو أقل من المستخدم في طريقة E وفي مصنع Bobingen يحضر ثاني نترات هكسامين بواسطة تأثير 50 % من حمض النيتريك على هكسامين في درجة حرارة دون 15°م وباستخدام الحمض المنهك الناتج عن نيترة Pentaerythitrol يستحصل على NH_4NO_3 . HNO_3 بواسطة تفاعل كميات متكافئة جزيئياً من نترات الامونيوم وحمض النيتريك المركز . كما تمزج كمية 325 كغ من بلا ماء حمض الخل في المفاعل مع 187 لتر من ناتج لترشيح الناتج عن العجنة السابقة . وبينما يحتفظ بدرجة الحرارة بين 40 و 50°م تضاف خمسة نسب وأجزاء من 23.9 كغ من ثاني نترات الأمونيوم 22 كغ وثاني نترات هكسامين إلى المفاعل ، بعد ذلك تقدم كمية 271 كغ من بلا ماء حمض الخل وتتبع بـ5 أجزاء (نسب) أخرى من ثاني نترات الأمونيوم وثاني نترات الهكسامين . وذلك كما هو مذكوراً

أعلاه ، وقد أظهرت التجربة أن زيادة صغيرة من ثاني نترات هكسامين تكون نافعة ، وبعد أن يضاف الجزء الأخير من المواد المتفاعلة تسخن محتويات المفاعل إلى الدرجة 60°م ويحتفظ بدرجة الحرارة هذه لمدة 0.5 ساعة . وهذا الإجراء يتطلب 4 ساعات بعد ذلك يبرد الكل إلى الدرجة 20°م . يتبلور السيكلونيت بمردود 70 – 71 % ويرشح. تتراوح درجة انصهار المنتج ما بين 188 – 190°م . يعاد دوران جزء من ناتج الترشيح بينما يخضع معظمه للتقطير ، وعند التقطير يستحصل على مخلفات شبه عجينية من السيكلونيت غير النقي بشكل عالي (بدرجة انصهار 160°م وهو الانصهار الكامل) وتحت شروط التفاعل يتحول المنتج إلى السيكلونيت وبعد ذلك يعاد إلى المفاعل . يغسل السيكلونيت المرشح بالماء ، ليعطي 30% من محلول حمض الخل المركز الذي يسترد منه حمض الخل المركز بواسطة الاستخلاص بأسيتات الإيثل .

يصل الاستهلاك من أسيتات الإيثيل إلى 1 كغ لكل 100 كغ من السيكلونيت ومن حمض الخل المركز المسترد تنتج نسبة 85% من بلا ماء حمض الخل بواسطة طريقة كيتين (Keten Method).

ولإنتاج 100 كغ من السيكلونيت تُستخدم طريقة KA : والتي تستلزم :

400 غ من هكسامين .

430 كغ من نترات الأمونيوم .

680 كغ من 99 % من حمض النيتريك .

2400 كغ من حمض الخل (كبلا ماء) .

وبواسطة هذه الطريقة تسترد كمية 1950 كغ من حمض الخل أي أن الإستهاك الصافي يصل إلى 450 كغ . وخلال الحرب العالمية الثانية عمل W.E.Bachmann بطريقة لتحضير السيكلونيت وهي من حيث المبدأ مشابهة للطريقة المذكورة أعلاه . وقد كانت فكرة Bachmann هي توحيد طريقة Ross,E مع نيترة الهكسامين . وقد طبقت الطريقة الجديد وهي طريقة

Bachmann المتحدة في نهاية عام 1941 على مستوى تجهيز نصف معمل . وبعد أن تم العمل لإنتاج السيكلونيت حُلت مشكلة إعادة توليد حمض الخل ، وقد أنتتج السيكلونيت في الولايات المتحدة الأمريكية بواسطة هذه الطريقة أساساً .

إن الطريقة التي عمل Bachmann تختلف عن تلك المذكورة أعاله من حيث أن محلولاً بـ117 جزء من 98 % من حمض النيتريك في 508 جزء من بلا ماء حمض الخل يحضر بداية بينما يحتفظ بدرجة الحرارة ما بين 5 و 15°م . بعد ذلك يسخن المحلول إلى 70 – 75°م ويقدم مزيجاً مؤلفاً من 114 جزء من نترات الأمونيوم مع 192 جزء من ثاني نترات الهكسامين بشكل مؤقت وآني .

وعند تلك النقطة يجب أن يتوقف التسخين ، ويحتفظ بدرجة الحرارة ضمن حدود 73 – 78°م بواسطة التبريد . وبعد أن تقدم كامل المواد المتفاعلة ، يحرك الكل لمدة 5°م بواسطة التبريد . وبعد أن تقدم كامل المواد المتفاعلة ، يحرك الكل لمدة 15 دقيقة أخرى مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة عند 75°م بواسطة التسخين . بعدئذٍ يبرد الكل إلى الدرجة 60°م ويرشح المنتج ويغسل بحمض الخل وبعد ذلك بالماء . وهكذا فإن درجة انصهار المنتج المستحصل عليه تبلغ 203 – 204°م . ويستحصل على 195 – 202 جزء من السيكلونيت (61 – 63 % من المردود النظري) يزداد المردود إلى 70 – 73.5 % ، وذلك إن برّد المزيج بعد التفاعل إلى الدرجة 25°م . إلا أن المنتج بعدئذٍ يحتوي على الكثير من الأوكتوجين , وبالتالي فإن درجة انصهاره تبلغ 191 – 202°م . قام كل من Gilpin وWinkler بتحديد درجة حرارة التفاعل . إن تفاعل محول من الهكسامين مع كاشف Bachmann ليعطي السيكلونيت هو تفاعل ناشر للحرارة ($-\Delta H$ = 140 كالوري / مول ، يعطي أحادي نترات هكسامين تأثير الهكسامين مع نفس الكاشف تأثيراً حرارياً = $-\Delta H$ = 118 كالوري / مول . وفي مصنع Elsing تمت عملية بلورة السيكلونيت حسب التالي :

تقدم كمية 110 كغ من السيكلونيت إلى صهريج مغلق بسعة 1000 لتر ومزود بمحراك ومبطن بقماش صوفي مرشح . تُدخل كمية 900 لتر من الأسيتون المسخن إلى الدرجة 50°م إلى الصهريج وذلك لإذابة السيكلونيت ، بعد ذلك يصرف المحلول المرشح عبر القماش المرشح إلى صهريج بسعة 3000 لتر. تغير قطعة قماش المرشح كل 10 ساعات) وهنا يضاف حوالي 1350 لتر من الماء لفترة تتجاوز 5 دقائق بينما يحتفظ بدرجة الحرارة عند الدرجة 25°م ويترسب السيكلونيت من محلول الأسيتون على شكل بلورات كبيرة نوعاً ما وبشكل تقريبي يكون 90 % من كامل الكمية أطول من 0.1 ملم .

ينفصل السيكلونيت المترسب على مرشح خوائي ويسترد بخار الأسيتون في جهاز امتصاص ، ينقى الأسيتون المائي المرشح من السيكلونيت ويحرر من الماء بواسطة التقطير في عمود تجزئة (بالتقطير التفاصلي) تبلغ خسارة الأسيتون 7 – 8 % لكل 100 كغ من السيكلونيت . وحسب البيانات الواردة من المصانع الألمانية تجري عملية إزالة حساسية السيكلونيت حسب التالي :

يملأ صهريج إزالة الحساسية (Phlegmatizing) المزود بغلاف تبريد أو تسخين بمقدار 450 – 500 لتر من الماء الساخن (بدرجة 80 – 88°م) وبعد ذلك يشغل المحراك (170 دورة لكل دقيقة) . ويصب 120 كغ من السيكلونيت . وإن استخدمت كمية أصغر من الشمع المعدني يجب الإبقاء على درجة حرارة أعلى أي إضافة 5 % . وبعد أن يضاف الشمع يجب البدء بالتبريد مباشرة وذلك بواسطة تقديم الماء البارد إلى الغلاف . تستلزم كامل العملية 2 ساعة تقريباً. يرشح السيكلونيت Phlegmatized matized على مرشح خوائي ويجفف في الدرجة 100°م ومن ثم يغربل . ولتمييز Phlegmatized السيكلونيت عن المنتج غير Phleymatized يضاف صباغ خلال عملية الخلط والمزج .

نظرية تشكل تحريك السيكلونيت بواسطة الطرق (4 و 5) :

إن تفحص آلية تشكل السيكلونيت قد أوضحت الشروط والظروف التي تشكلت فيها منتجات متعددة شبيهة بالسيكلونيت المحضر بواسطة الطريقة (4)

في الطريقة الخامسة ، كما في الطريقة الأولى تحدث النترزة لهكساميثيلين رباعي أمين وتتم أسترة مجموعات الكحول بلا ماء حمض الخل كما في الطريقة (1) . إن أكثر المنتجات الثانوية أهمية والتي تم إنتاجها بواسطة الطريقة 5 وإلى حد 10% هو مادة الاوكتوجين XI . وقد تم إنتاجه كما ذكرنا أعلاه كنتيجة نترزة الهكسامين . وبوجود بلا ماء حمض الخل يمكن أن يتحول ثاني نترات هكسا ميثيلين رباعي الأمين إلى المنتج XIX وبعد ذلك إلى XX . وهذه هي نظائر المواد V و VI .

CH2 — NNO2 — CH2OCOCH3
O2NN — CH2 — NNO2
CH2 — N — CH2OCOCH3 — CH2OCOCH3
M

CH 2 — $\overset{+}{N}$H — CH 2
O 2NN — CH 2 — NCH 2OCOCH 3 ⟶
CH 2 — N — CH 2

XIX

NO2
CH2 — N
O2NN — CH2 — N — CH2OCOCH3 — CH2OCOCH3
CH2 — N — CH2
M

XX

إن نترزة الرابطة *I* في المادة XX يؤدي إلى تشكل المنتجات XXI أسيتوكسي ميثيل 3 ، 5 ثاني نترو – 1 ، 3 ، 5 Triazacyclo hexane و XXII bis (acetoxymethyl) nitramine .

وقد تخضع المادة XXI بشكل لاحق لنترزة عند K ليشكل أستير نترأمين 1 ، 7 diacetoxy 2 ، 4 trinitro – 2 ، 4 ، 6 triazaheptane (XXIII)) مركب سلسلسي BSX بدرجة انصهار 154 – 155°م) .

$$CH_2(OCOCH_3)-N(NO_2)-CH_2-N(NO_2)-CH_2-N(NO_2)-CH_2(OCOCH_3)$$

XXIII

يتواجد هذا المركب أحياناً بكمية ممكن قياسها في السيكلونيت المحضر بواسطة الطرق 4 و 5 . وهو منتج ثانوي غير مرغوب فيه وذلك بسبب حساسيته العالية للارتطام ولاستقراره الضعيف نسبياً والذي يكون أدنى من استقرار السيكلونيت . وقد وجد Bachmann و Sheehan أن تحريك المواد المتفاعلة يكون في درجة حرارة منخفضة (مثل الدرجة ∴°م) وبالتالي فإن تسخين الكل إلى الدرجة 75°م يؤدي إلى تشكل المنتج XXIII .

ومن جهة أخرى فغن Wright وأتباعه وجد أن نترزة الهكسامين بحمض النيتريك وبوجود بلا ماء حمض الخل ولكن بغياب نترات الأمونيوم يشتمل على انخفاض في مردود المنتجات الحلقية . وبالتالي فإن كمية المركب السلسلي XXIII المتشكل تزداد .

إن الحقيقة التي تقول أن مجموعات نترو أمينو قد تنبثق تحت تأثير نترات الأمونيوم وحمض النيتريك بوجود بلا ماء حمض الخل موضحة بواسطة التفاعل الذي يتم فيه معالجة أمينو ميثيل نترامينات (المستحصل عليه من نتر أمين ، فورم الألداهيد ولنقل كذلك مورفولين) ببلا ماء حمض الخل بوجود نترات الأمونيوم وحمض النيتريك في الدرجة 55°م :

$$O_2N-NH-(CH_2)_n-NH-NO_2 \longrightarrow O_2N-N(CH_2-N\text{(morpholine)})-(CH_2)_n-N(CH_2-N\text{(morpholine)})-NO_2 \xrightarrow[NH_4NO_3,\ 55^\circ C]{AC_2O,\ HNO_3}$$

$$\text{(cyclic: } N(NO_2)-CH_2-N-CH_2,\ (CH_2)_nN,\ N-NO_2,\ N(NO_2)-CH_2\text{)} + O_2N-N\text{(morpholine)}$$

قد يخضع المركب XXIII لـ nitrolysis مؤدياً إلى تشكل الأستير (XXIV) – 1، 5 diacetoxy – 2 ، 4 dinitro –2 ، 4 diaz apentan .

$$CH_3OCO-CH_2-N(NO_2)-CH_2-N(NO_2)-CH_2-OCOCH_3$$

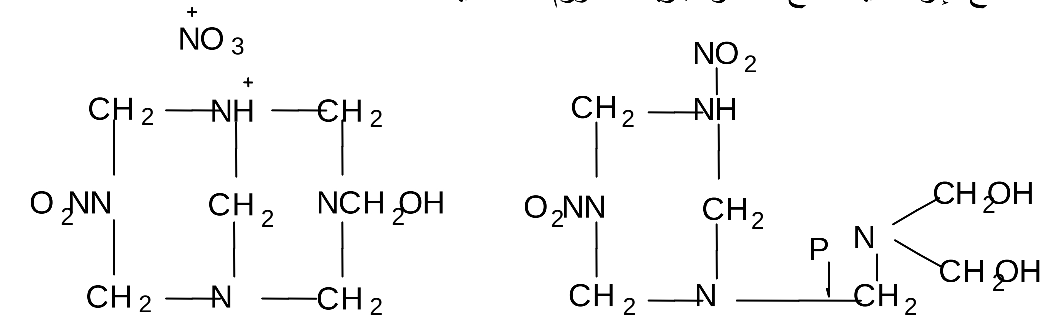
XXIV

إن المركب السلسلي XXV ، 1 ، 9 diacetoxy – 2،4،6،8 tetrantro – 2،4،6،8 tetrazanonane بدرجة انصهار 182.5 – 183.5°م وقد ينشأ من المركب (XX) وذلك بواسطة nitrolysis الروابط L و M .

$$CH_2(OCOCH_3)-N(NO_2)-CH_2-N(NO_2)-CH_2-N(NO_2)-CH_2-N(NO_2)-CH_2(OCOCH_3)$$

XXV

ومن الممكن ألا يكون هناك وقت كي تتحول الكحولات الحرة (XXVI) و (XXVII) إلى أستيرات XIX و XX ولكن تحت تأثير نترات الأمونيوم سوف تخضع لإزالة ميثلة مع خسارة جزيئات فورم الألداهيد .



XXVI XXVII

وإن تم إزالة ميثلة المركب XXVI ، فإن المركب (XII) (DPT) سوف ينتج كنتيجة لنيترة الإضافية . وفي الطريقة الخامسة لا يؤمن نترات الأمونيوم فقط العدد اللازم من مجموعات النترو بل كذلك خسارة جزيئات فورم الألداهيد من المنتجات الوسيطة ذات النموذج XXV و XXVII وإن كان الوقت قصيراً جداً ، فمن اجل استدارة الكحول XXIII ، فإن النترزة لهذا المركب يحدث أولاً عند الرابطة p (وليس عند الروابط L ، M و I كما في المنتج الذي تم أستلته (XX) ويتشكل لذلك السيكلونيت . وقد أوضحت التجارب والاختبارات أن المركبات السلسلية

للنماذج والأنماط (XXIII) (XXIV) و (XXV) أو المركب IX والمذكور سابقاً قد يخضع لـ cyclization تحت تأثير حمض النيتريك ، انهيدرايد الخل ونترات الأمونيوم (chapman) .

وعند تحضير وتصنيع السيكلونيت من بارافورم الألداهيد ، قد تنتج نترات الامونيوم وحمض الخل (الطريقة 4) ، المنتجات ذات البنية الحلقية وخاصة منها السيكلونيت وأوكتوجين وذلك بسبب بلمرة ميثيلين نترأمين الافتراضي والمتشكل بشكل آني ومؤقت (XXVIII) (67) .

$$CH_2O + NH_4NO_3 \longrightarrow CH_2{=}N{-}NO_2 + 2H_2O$$

(XXVIII)

وهناك وجهة نظر بديلة والتي عبر عنها Wright وهي أن هكساميثيلين رباعي الأمين يتشكل أولاً وبعد ذلك تتم النترزة . وهذا الافتراض دعمه وعززه الانفصال عن منتجات التفاعل في كل من الطريقتين 4 و 5 للمنتجات الحلقية triazacyclohxane 5 ، 3 ، 1 ainitro 5 ، 3 − aeto −1 XXIX و(XXX) 1− aceto 3،5،7 ثلاثي نترو − 1،3،5،7 Octane tetrazacyclo التي قد يستحصل عليها من هكسامين وذلك بمعالجته بحمض النيتريك و بلا ماء حمض الخل .

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ O_2N{-}N & & N{-}NO_2 \\ H_2C & & CH_2 \\ & N & \\ & COCH_3 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} & & NO_2 & & \\ CH_2 & - & N & - & CH_2 \\ O_2NN & & & & NCH_2OH \\ CH_2 & - & N & - & CH_2 \\ & & COCH_3 & & \end{array}$$

تتضمن كذلك منتجات التفاعل (في الطريقتين 4 ، 5) على مشتقات أخرى N – أستيل حلقية : مثل (XXXI) 1 ، 5 aiaceto – 3 ، 7 endomethylene – 1 ، 3 ، 5 ، 7 octane - tetrazacyclo و XXXII 1 ، 5 aiaceto – 3، 7 dinitro – 1 ، 3 ، 5 ، 7 octane - tetrazacyclo .

XXXII

وتحت تأثير أنهيدرايد الخل فإن مركب حمض النيتريك XXX يعطي XXV (Marcus و Winkler (68)) . إن التشكل العابر المؤقت لهكسامين في الطريقة (4) قد أثبته وأكده Winkler ، Gillies و Williams (انظر الموازنة 45) الذي تفحص آلية تفاعل تحضير السيكلونيت بواسطة الطريقة (4) وقد وجدوا أن نترات هكسامين يتشكل في الدرجة 35°م كمنتج وسطي . وفي نفس الوقت ينبعث حمض النيتريك وبالتالي يحدث nitrolysis لثاني نترات الهكسامين وبكميات أخرى ، سوف تكمن آلية تشكل السيكلونيت شبيهة بآلية النيترة المباشرة لهكسامين بحمض النيتريك .

تظهر هذه الملاحظة وكأنها تشرح لماذا يكون لزيادة من بارا فورم الألداهيد تأثيراً ضاراً على مردود من السيكلونيت . ولقد لاحظ Winkler بشكل خاص أن إضافة فورم الالداهيد إلى محلول هكسامين في حمض الخل المائي يسبب تفكك

هكسامين الذي يستمر عند نسبة ومعدل تعتمد على نسبة فورم الألداهيد إلى هكسامين . وسوف نناقش أدناه تشكل الأوكتوجين في الطريقة (5) .

الأوكتوجين :

```
                 NO2
                  |
        CH2 ——— N ——— CH2
         |               |
O2N — N               N — NO2
         |               |
        CH2 ——— N ——— CH2
                  |
                 NO2
```

يعرف الأوكتوجين في بريطانيا باسم HMX أي أن Cyclotetramethy lenetetramime 1 ، 3 ، 5 ، 7 tetranitro – 1 ، 3 ، 5 ، 7 tetrazacyclo - octane هو مادة بللورية بيضاء والتي ترد وتتواجد على شكل صيغ بللورية متعددة الأشكال تختلف عن بعضها البعض في الوزن النوعي والحساسية للارتطام .

وعادة يستحصل على الأوكتوجين على شكل الصيغة β والتي تكون أقل حساسية للارتطام (الجدول 21) . وقد وجد Mecrone أن الأوكتوجين متعدد الشكل البلوري ويتواجد على شكل صيغ أربع I (β) و II (a) و (III) (Y) و (IV) (δ) . إن الصيغ الثلاثة الأولى تكون مستقرة في درجة حرارة الغرفة ولكن HMX - IV يتحول بسهولة جداً .

يمكن تحضير I - HMX بطرق مختلفة . ويوصي Wright واتباعه بالتحضير بواسطة تبريد محلول مشبع ساخن من الاوكتوجين في الأسيتون او أسيتونتريل . وقد حُضر HMX - II (.V) بواسطة إذابة HMX في 70% من حمض النيتريك الساخن ، وتترسب بلورات من HMX - II عند التبريد وعندما

أذيب HMX - I بواسطة التسخين في 50 % من حمض الخل ، فإن HMX - III يترسب عند التبريد ، كذلك يمكن الحصول على HMX III بواسطة التقطير البخاري للمذيب من محلول ساخن لـ HMX في Cyclohexanon المشبع بالماء . وعندما يتسامى HMX - I في الدرجة 180°م فإن المنتج المتشكل هو HMX - IV .

كل الصيغ اليلورية تم فحصها من قبل Wright وأتباعه ، فقد فحصوا أنماط حيود أشعة X طيف الأشعة تحت الحمراء وثوابت العازل الكهربائي . وقد خلصوا إلى نتيجة مفادها أن الصيغ البلورية متعددة الأشكال لـ HMX هي عبارة عن تغيرات تطابقية متشابكة بشكل قفصي .

و الأوكتوجين مثل السيكلونيت تكون غير ذوابة في الماء وغير مسترطبة وذوبانيته في السوائل العضوية يكون شبيهاً بذوبانية السيكلونيت وعلى الأغلب يكون الأوكتوجين و السيكلونيت متشابهان في الفاعلية الكيماوية . وهما يختلفان في أن الأوكتوجين يكون أكثر مقاومة لمفعول هيدروكسيد الصوديوم أكثر من السيكلونيت . ويشكل هذا التفاعل قاعدة وأساس واحدة من الطرق المستخدمة في فصل الأوكتوجين عن السيكلونيت . ويتألف من تسخين مزيج من الأوكتوجين والسيكلونيت مع محلول هيدروكسيد تحت ظروف وشروط كهذه بحيث يتفكك الأخير بينما يبقى الأول غير متبدلاً .

TABLE 21

PROPERTIES OF OCTOGEN (ACCORDING TO RINKENBACH [71])

Properties	Form			
	α	β	γ	δ
Specific gravity	1.96	1.87	1.82	1.77
Relative sensitiveness to impact (cyclonite = 180)	60	325	45	75
Stability of crystalline form	metastable	stable	metastable	labile

هناك طريقة أخرى من أجل فصل الأكتوجين عن السيكلونيت وهي تعتمد على الاختلاف والتباين في الذوبانية لكلا المادتين . ويكون الأوكتوجين ذواباً وبسهولة في 55 ٪ من حمض النيتريك أو 2– نتروبروبان أكثرمن السيكلونيت . يسخن المزيج في حمض النيتريك ويرشح وتتم بللورة مزيج غني بالأكتوجين من ناتج الترشيح . ويكون السيكلونيت هو الذواب في 2– نتروبان ، فإنه يستخلص من المزيج مع المذيب ، بينما يبقى الأكتوجين غير ذواب . يمكن تنقية الأكتوجين بواسطة التبلور من 70 ٪ من حمض النيتريك .

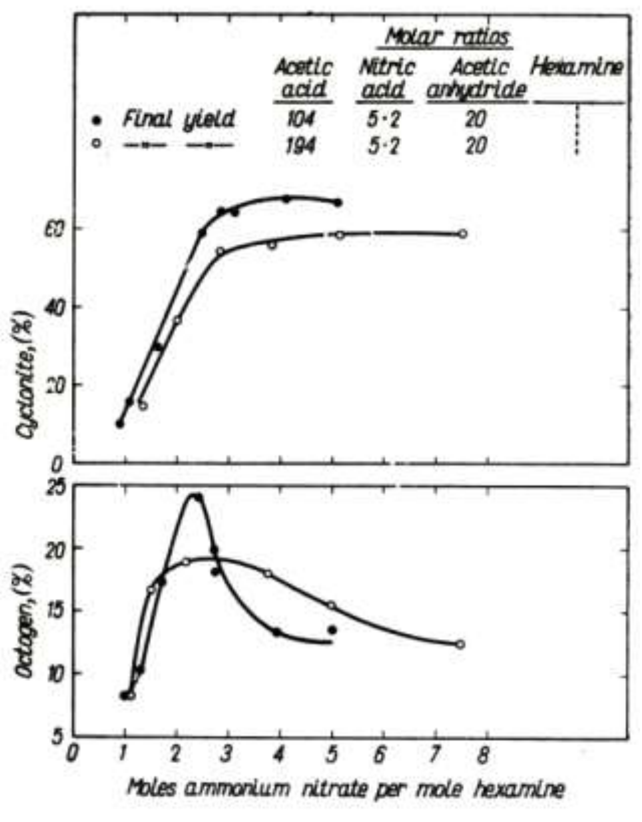
يحضر مزيج السيكلونيت والأكتوجين والغني بمادة الأكتوجين بواسطة الطريقة (5) من نترات هكسامين ، نترات الأمونيوم واسيندرايد الخل . تتشكل كمية كبيرة من الأكتوجين وذلك عندما يحضر المنتج بواسطة طريقة Bachmann في درجات حرارة تتراوح من 73 إلى ˚78م . وبعد ذلك يبرد المزيج إلى الدرجة ˚25م ومن ثم يرشح . يحتوي المزيج ذو درجة الانصهار 191 – ˚202م على نسبة 10 ٪ من الأكتوجين .

إن نسبة ومعدل السيكلونيت إلى الأكتوجين والتي تم تقديمها بواسطة الطريقة (5) قد فحصها Eqstein و Winleler . وقد وجدوا أنه في الاختزال العام لكمية نترات الأمونيوم المستخدم من أجل التفاعل تقلل من مردود السيكلونيت وتزيد من مردود الأكتوجين .

إن نتائج هذه الاختبارات معطاة في الشكل (27) الذي يوضح أن أكبر كمية من الأكتوجين تتشكل عندما يتفاعل 2مول من نترات الأمونيوم مع مول واحد من الهكسامين .

ذكر Bachmann كذلك الشروط والظروف التي يمكن من خلالها تحضير المادة (yII) (DPT) بمردود يقدر بـ 20 ٪ من الهكسامين وحمض النيتريك وبوجود انهدرايد الخل وحمض الخل وفي درجات حرارة تتراوح ما بين 15 و ˚30م . وعند النترزة بحمض النيتريك وبوجود نترات الأمونيوم و بلا ماء حمض الخل

فـي الدرجـة 60 – 65˚ م ، فـإن هـذه المـادة تعطـي الأكتـوجين بمـردود 80 ٪ ، وكمادة انفجارية فإن الأكتوجين يكون أعلى من السيكلونيت من حيث أن درجة حرارة اشتعاله تكون أعلى (يبدأ الانفجار في غضون 5 ثواني وفي الدرجة 335˚ م ، بينما مع السيكلونيت فإنه يبدأ في الدرجة 260˚ م) كذلك يكون الاستقرار الكيماوي للأكتوجين عالياً .



الشكل 27

وضمن الضغط وفي الدرجة 120˚ م وفي غضون 40 ساعة يطلق الأكتوجين 0.4 سم^3 من الغاز (ومن السيكلونيت 0.9 سم^3) وفي الدرجة 150˚م يطلق 0.6 سم^3 من الغاز (ومن السيكلونيت 2.5 سم^3) وهكذا فإنه عند الدرجة 150˚ م يمتلك الأوكتوجين استقراراً شبيهاً باستقرار ثلاثي نتروالتولوين أو حمض البكريك . وحسب رأي A.J.B.Robertson فإن تفكك الأوكتوجين في درجات حرارة أعلى

من ˚280 م يحدث كتفاعل أحادي الجزئي . كما تبلغ الطاقة الفعالة التنشيطية 4 = 52.7 كالوري ، 19.7 = Log-B .

بالنسبة للقوة الانفجارية فإن الأكتوجين يعتبر أقل قوة من السيكلونيت ، كما تبلغ التمدد في الكتلة الرصاصية 450 $سم^3$ بينما هو بالنسبة للسيكلونيت حوالي 500 $سم^3$.

وبفضل هذه الميزات فإن وجود الأوكتوجين في السيكلونيت ليس ضاراً جداً ، إلا أن الأكتوجين لا يستخدم بشكل منفصل كمادة انفجارية وذلك لكونه يستخدم لوحده كمادة مرافقة للسيكلونيت .

السيكلونيت المتجانس Homo Cyclonite :

m . p 205 C^0 (XXXIII)

إن السيكلونيت التجانس أو (homo hexogen) هو قرين (نظير) السيكلونيت بحلقة مؤلفة من سبعة عناصر . وقد حضره Wright و Myers بواسطة نترزة nitrolysis المركب XXXIV (الذي ينشأ كنتيجة لتأثير فورم الألدراهيد و الأمونيا على إثيللين ثاني نترامين) .

(XXXIV)

مشتقات النيترو الميلامين :

إن الميلامين اليوم مادة كيماوية هامة وذلك لأنها مادة البدء في تحضير وتصنيع اللدائن والمواد البلاستيكية . إن وجود حلقة trirazine في الميلامين كما في السيكلونيت ووجود ثلاثة مجموعات آمينو قد شجع على بذل المحاولات والجهود من أجل نيترة هذه المادة وذلك للحصول على نترامين انفجاري ، وقد فحص Whitmore و Cason آلية النيترة المباشرة لـ الميلامين بـ حمض النيتريك بوجود انهيدريد الخل في الدرجة ˚5م وبالتالي الحصول على منتج انفجاري(I)

وبنيترة مشتق ثلاثي الخل لـ الميلامين بـ حمض النيتريك و بوجود انهيدرايد الخل في الدرجة 20 – ˚25م حضر Cason المنتج (II) . هذه المادة تتحلمه فاقدة بذلك U_2O وهذا يؤدي إلى تشكل مركب مستقر (II) .

$$\text{Melamine (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine)} \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{HNO_3} \text{(I)}$$

(I) تفكك عند الدرجة ˚228م

$$\text{Melamine} \xrightarrow{(CH_3CO_2)_2O} \text{C}_3\text{N}_3(\text{NHCOCH}_3)_3 \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{HNO_3} \text{(II)}: \text{C}_3\text{N}_3(\text{NHNO}_2)(\text{OH})_2$$

(II) تفكك عند الدرجة ˚248م

$$\text{(II)} \xrightarrow{-NO_2} \text{(III)}: \text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$$

(III)

وقد بين كل من Atleinson و Whitmore بنية هذه المركبات . وقد أظهروا أن المركب (I) هو N ، Ñ ثاني نترو الأميللين ، المركب (II) هو نتروأميلليد و المركب (III) هو حمض سيانوريك . كذلك أوضح العلماء أن حمض النيتريك المدخن في الدرجة 20 – 25˚م يحول Ttiacetylmelamine إلى diacetylmelamime N N - N- nitro (IV) .

$NHNO_2$

CH_3COHN — C, N, C, N, C — $NHCOCH_3$

تفكك عند الدرجة 300˚م

تتفكك كل هذه المواد بدون انصهار ، وفقط ثاني نترو الأميللين (I) يكون له ميزات انفجارية واضحة .

نتروز أمين :

Trimrthylenetrinitrosamine (TMTU) 1, 3 , 5 trinitrosohexahydro - sym – triazine 1, 3 , 5 trinitroso – 1, 3 , 5 triazacyclohexoine (I) and dinitrosopentamethy lenetetramine (DNPT) or 1.5 endomethylene – 3 , 7 dinitro – 1 , 3 , 5 , 7 tetrazacycloctane or 3 , 5 dinitroso 1 , 3 , 5 , 7 tetrazabicyclo 3 , 3 , 1 nonane (II) .

CH_2 — N — CH_2; ON — N, CH_2, N — ON; CH_2 — N — CH_2

بدرجة انصهار 206 – 207˚م

NO_2; N; H_2C, CH_2; ON — N, N — NO; CH_2

بدرجة انصهار 105 – 107˚م

لقد ذكر (I) trimethylene trinitros amine لأول مرة في 1881 من قبل F. Mayer الذي اقترح البنية (I) كذلك أعطى كل من Duden و Scharff ، Bachminn و Deno و Aubertein وصفاً تفصيلياً لتحضيره وميزاته الكيماوية . وأخيراً قام Ficheroulle و Kovache بتطبيق آلية إنتاجه على مستوى شبه تجاري .

حصل Griess و Harrow أولاً على dinitroso penta methylenete tramine (I) وقد اقترح صيغ هاتين المادتين (I) و (I) كل من Cambier و Brochet و Duden و Scharff وقد تشكلت هذه المواد بواسطة تأثير حمض النيتريك على hexamethylene tetramine وبدرجة حرارة منخفضة (كحد أعظمي الدرجة +8° م) . وبالاعتماد على درجة PH المحلول تم الحصول على المركبات (I) أو (II) أي أنه عند الدرجة PH = 1−2 يتشكل Tri methylene tri nitros amine (I) بينما عند الدرجة PH = 3 − 6 يتشكل المركب (II) dinitroso penta methylene tetr mamine .

يبلغ مردود كلا التفاعلين 65 − 70 ٪ وحسب رأي Aubertein يمكن تحضير المادة (I) بمردود 84 ٪ من المردود النظري ، كما أن الميزات الانفجارية لهذا المركب (I) ذات أهمية .

Tri methylene tri nitros aminie :

الخواص الفيزيائية :

يبلغ الوزن النوعي لهذه المادة 1.508 وهي مادة ذوابة في الماء وقد أعطى كل من Šimečer و Dolezél الأرقام التالية عن الذوبانية التي عبر عنها بأنها الكمية المقدرة بالغرامات والمذابة لكل 100غ من المذيب .

TABLE 22

	20°C	40°C	60°C
Water	0.2	0.3	0.6
Ethyl ether	0.8	1.2 at 34°	–
Toluene	1.4	2.3	4.4
Methyl alcohol	4.3	7.7	18.1
Acetone	68.5	139.7	254.5

وحسب رأي Médard و Dutour عندما تنصهر تمتزج المادة مع ثلاثي نترو التولوين وتعطي مادة تصلبية عند حوالي الدرجة °55 م .

إن الميزات الكيماوية الحرارية لهذه المركبات ذات أهمية كبيرة . وفي عام 1896 حدد Delépine حرارة تشكله (AHF -) ووجد بأنها سلبية . وهذه الملاحظة أثبتها لاحقاً نفس العالم وكذلك Badoch وكذلك التجارب والاختبارات اللاحقة التي قام بها Medard و Thomas .

وحسب الأخير فإن حرارة احتراق المركب (I) – AHV = 557.17 كالوري/ مول وبالتالي فإن حرارة تشكله تبلغ -AHF = 71.1 كالوري / مول أي : 408 كالوري / كغ . وقد وجد بأن حرارة التفجير هي 850 كالوري / كغ .

الخواص الكيماوية :

يتفكك ثلاثي ميثيلين ثلاثي نتروز أمين (I) بشكل انفجاري تحت تأثير حمض الكبريت المركز وفي درجة حرارة الغرفة . وفي درجة الحرارة المنخفضة ، يتحلمه ليشكل سلفات ثلاثي مثلين ثلاثي الأمين (III) .

$$\text{(I)} + 6H_2SO_4 \longrightarrow \text{(III)} + 3NO^{+}HSO_4^{-}$$

(I): حلقة $(CH_2)_3$ مع $N-NO_2$ و $N-NO$ و $N-NO$

(III): $NO_2-NH_2^{+}HSO_4^{-}$ ، $H_2^{+}N\,HSO_4^{-}$ ، $NH_2^{+}HSO_4^{-}$ مع H_2C ، CH_2 ، CH_2

وحسب رأي Šimećer يخضـع ثلاثـي مثلين ثلاثي أمين لتفكك آخر متحولاً إلى أساس وقاعدة Schiff .

$$\text{(H}_2\text{C})_3(\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_3 \longrightarrow 3\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{NH}_2 \rightleftharpoons 3\text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$$

يسبب هيدروكسيد الصوديوم تفككاً بطيئاً على البارد ، وتفككاً سريعاً على الساخن مع انبعاث فورم الالداهيد والنتروجين والامونيا , يحدث التفكك السريع في الماء المغلي ويحدث التفكك البطيء في الماء وفي درجة حرارة الغرفة . إن أكسدة (I) يؤدي إلى تشكل السيكلونيت وحسب رأي Brockmann و Downiny و Wright فإن الأكسدة بمحلول من بيروكسيد الهيدروجين بنسبة (30 ٪) من حمض النيتريك (99 ٪) وبنسبة مول واحد من (I) إلى 82 مول من حمض النيتريك ، 3 مولات من H_2O_2 و 3.7 مولات من H_2O وفي الدرجة – 40°م يعطي dinitro – nitros amine (IV) كوسيط :

$$\underset{\text{(I)}}{(\text{CH}_2)_3(\text{N-NO})_3} \xrightarrow[\text{HNO}_3]{\text{H}_2\text{O}_2} \underset{\text{(IV)}}{(\text{CH}_2)_3(\text{N-NO}_2)_2(\text{N-NO})} \xrightarrow[\text{HNO}_3]{\text{H}_2\text{O}_2} (\text{CH}_2)_3(\text{N-NO}_2)_3$$

يبلغ المردود من السيكلونيت في هذا التفاعل 74 ٪ .

الخواص الانفجارية :

إن الكثافة الظاهرية لـ ثلاثي مثيلين نتروزأمين (I) هي 0.84 وذلك حسب رأي Medard و Dntonr وقد أعطى نفس العلماء العلاقة التالية بين الكثافة والضغط الانضغاطي :

الضغط كغ / سم^2	الكثافة
170	1.10
340	1.23
680	1.37
1020	1.44
1700	1.525
2380	1.57
3000	1.59

يستحصل على الانفجار الكامل :

عند كثافة 0.85 بواسطة 0.30 غ من فلمنات الزئبق .

عند كثافة 1.20 بواسطة 0.40 غ من فلمنات الزئبق .

عند كثافة 1.40 بواسطة 0.50 غ من فلمنات الزئبق .

عند كثافة 1.57 بواسطة 2.50 غ من فلمنات الزئبق .

وحسب رأي هؤلاء العلماء فإن الحساسية للارتطام هي من نفس تصنيف وفئة حساسية ثلاثي نترو تولوين . ولذا يعطي Šimećer و Šramerالجدول التالي عن الحساسية للارتطام في اختبار السقوط وباستخدام وزن 5 كغ :

الوزن الساقط من ارتفاع / سم	زمن الانفجارات
20	∴
30	30
40	67
50	100

إن قيمة التفجير قد ذكرت سابقاً , وبالنسبة لـ Médard و Dutour فإن تمدد الكتلة الرصاصية يبلغ 125.5 مع الأخذ بعين الاعتبار أنه في حمض البكريك يبلغ 100 .

يبلغ معدل الانفجار عند قطر تحميل مقداره 30 ملم حسب التالي :

الكثافة	النسبة / المعدل م / ثا
0.85	5180
1.00	5760
1.20	6600
1.40	7330
1.50	7600
1.57	7800

إن شحنات من المادة المصهورة والمتصلبة في كثافة مقدرة بـ 1.42 تعطي معدلاً انفجارياً يتراوح ما بين 7000 و 7300 م / ثا . وفي الهواء الطلق تشتعل المادة بسهولة وتحترق بشكل منتظم . قام نفس العلماء بفحص معدل ونسبة الانفجار للمادة التصلبية المصهورة والمتصلبة والتي تتألف من 85 ٪ من ثلاثي نترو تولوين و 42 ٪ من المادة (I) وقد حصلوا على قيمة تصل تقريباً إلى 7000 م / ثا . قدم Medard و Dutour دراسات وبحوث مفصلة عن استقرارية المادة (I) وفي درجة حرارة الغرفة تبقى العينات الاختبارية للمادة وبشكل واضح غير متأثرة لمدة 6 سنوات يحدث تفكك ملحوظ مع ارتفاع درجة الحرارة بدءاً بـ 150˚م وفي حوالي الدرجة 160˚ م ينبعث أكسيد النتريل ويسبب التسخين السريع تفكك سريع ومباشر في الدرجة 300 ْم ، وفي الدرجة 200˚ م يحدث التفكك بعد مرور 2 دقيقة . تكون المادة حساسة بشكل استثنائي لتأثير الحموض . وعندما تخلط بحمض البكريك على سبيل المثال ، فإنها تخضع لتفكك شديد عنيف بعد مرور 2 ساعة وعند التسخين في الدرجة 60 ْم . عند الدرجة 100˚م يبدأ التفكك في غضون 10 – 15 دقائق ويتفكك المزيج مع (بـ) ثلاثي نترو التولوين عند الدرجة 85˚ م .

قد تتفاعل المادة المصهورة مع معادن كهذه مثل الحديد ، النحاس ، الألمنيوم وهكذا فإنه على الرغم من المادة (I) هي مادة النفجارية قوية ، فإن حساسيتها الضئيلة للارتطام ، استقرارها المنخفض حتى في وجود كميات ضئيلة من المواد مع حمض التفاعل يعطي أملاً قليلاً لاستخدامه عملياً .

الباب الثاني

الصواعق : بادئات الانفجار الأولية

الفصل الأول

معلومات عامة

إن أول ذكر للمواد الانفجارية قد جاء في الكتابات الكيماوية التي ظهرت في النصف الأول من القرن السابع عشر وقد ذكر Basilius Valenlinus " الذهب الانفجاري " الذي كان ملحاً انفجاريا معقداً يتشكل بإذابة أكسيد الذهب في الأمونيا . وفي ذلك الوقت ، كان من المعروف أن هذه المادة تنفجر بسهولة بواسطة الحرارة أو التماس المباشر باللهب .

وبالنسبة لـ Romocri كان الهولندي Van Drebbel هو أول من تفحص ودرس فلمنات الزئبق والذهب الانفجاري في عام 1630 . وأول وصف للتحضير المخبري لفلمنات الزئبق قد جاء في كتاب Kunrel الذي عنوانه Laboratorium Chymicum والمنشور في عام 1799 – 1800 . وبعد ذلك الحين لم تظهر أية اكتشافات أخرى في مجال المتفجرات الأولية حتى وقت تطور الكيمياء الحديثة .

إن اختراع التراكيب من أجل إشعال المساحيق عادة ينسبوها إلى Forsyth ، ففي عام 1805 استخدم كريات مؤلفة من مزيج من كلورات البوتاسيوم ومواد قابلة للاشتعال مغطاة بالشمع لجعلها أكثر أمناً أثناء المعالجة والتداول ، وعلى الرغم من ذلك فقد كانت خطرة وذلك لأن المزيج كان حساساً للاحتكاك . وقد اخترعت أول كبسولات الاشتعال في أوائل القرن التاسع عشر ، وفي هذه الكبسولات تم وضع التركيب القابل للاشتعال في غلاف من النحاس الأصفر أو النحاس . إن أول تطبيق واستخدام لفلمنات الزئبق في كبسولات الاشتعال يُعزى لـ Wright في عام 1823 . وقبل عام 1831 ملأت أنابيب امتصاص ورقية بمسحوق أسود أو كبسولات اشتعال والتي كانت حبال وشرائط مشبعة بمزيج مسحوقي ، وقد استخدمت من أجل اشتعال شحنات انفجارية عالية .

إن معدل احتراق هذه المساحيق لم يكن منتظماً بشكل جيد وقد أدى إلى العديد من الحوادث وذلك بسبب الانفجارات السابقة للأوان . وفي عام 1831 حدث تطور ملحوظ من قبل Bicrford الذي اخترع كبسولات الاشتعال ذات الاحتراق البطيء والتي تتألف من نواة داخلية مملوءة بالمسحوق الأسود ومحاطة بـ طبقات من الجوت (ليف القنب) المطوّي ، وحوالي عام 1860 بدأ Nobel استخدام كبسولة اشتعال ذات طلقة (خرطوشة) من المسحوق الأسود في نهايتها والتي تعطي اشتعالاً كثيفاً وذلك من أجل إشعال نتروجليسرين .

ولاحقاً ، استبدل الخرطوشة بـ كبسولات انفجارية وأخيراً اخترع الصاعق الانفجاري (9) وذلك بواسطة إطالة الكبسولة و بالتالي زيادة شحنة فلمنات الزئبق. وقد قام بنفس العمل Andreyevsleii في روسيا .

من السهل إنتاج فلمنات الزئبق وقد استخدمت منذ فترات طويلة وما تزال تستخدم بشكل واسع . إن ندرة وقلة الزئبق قد أدت إلى محاولات عديد لاستبدال هذه المادة بمادة أخرى ، وبشكل خاص بالمواد الحاوية على معدن مختلف .

وقد أنجز بعض النجاح كنتيجة لعمل Will و Lenz ، في عام 1892 والذي يتعلق باستخدام الآزيد ذات المعدن الثقيل كعوامل بدء .

إن المواد الانفجارية الأولية هي مجموعة من المواد التي تكون حساسة بشكل عالي لتأثير ومفعول الصدمة الميكانيكية وتشتعل بسهولة بواسطة التماس المباشر باللهب أو الشرارة الكهربائية ، ويجب الأخذ بعين الاعتبار الحرص الشديد أثناء تصنيعهم وتحضيرهم إذ يصبح الخطر أعظم عندما تنقل مادة البدء إلى مجفف وذلك بعد أن تغسل بالماء . ومنذ ذلك الحين حتى الآن ، كان مقاييس الأمن والسلامة يجب أخذها بعين الاعتبار وملاحظتها بشكل دقيق وصارم .

يجب معالجة كل العمليات من غرفة قريبة أو على الأقل من خلف جدار مبني بشكل قوي ومتين أو حجاب واقي مدرع وتتم ملاحظة التقدم في العمل عبر زجاج مرئي أو بواسطة تلفزيون ، كذلك يجب أن تتم عمليات الوزن وصب المواد

... الخ من خلف حجاب واقي . إن الوحدة المستخدمة من أجل التجفيف ، السحق والغربلة ، الوزن وتحريك المواد الانفجارية يجب أن تكون مصممة بحيث تقلل من الاحتكاك ويجب أن تتوضع وحدات القدرة والقوة في بناء منفصل، في وحدة كهذه تكون الشروط والظروف ملائمة بشكل خاص من أجل تراكم الكهرباء الساكنة وذلك بسبب الاحتكاك بين البلورات نفسها وبين البلورات وأجزاء من المعمل وحتى بين البلورات والجو خلال عملية التجفيف . بذلك يجب أن تكون كامل أجزاء المعمل مؤرضة (موصولة بالأرض) بشكل جيد . وإن تم صنعها من مادة غير توصلية مثل البلاستيك أو الإيبونيت أو الجلد فإن هذه المواد يجب أن تحتوي على مواد موصلية مثل الغرافيت غبار الألمنيوم وذلك لتفريق وتبديد الكهرباء الساكنة المتولدة .

وإن تم إغفال القاعدة التي تقول بأن كل أجزاء المعمل يجب أن تؤرض جيداً فإن ما يحدث هو تراكم الكهرباء الساكنة وضمن هذه الظروف تحتاج مواد بدء سلسة التفاعلات لشرارة كهربائية من أجل بدء احتراقها ، والبعض منها مثل : Styphnate lead تكون عرضة للاشتعال بواسطة الشرارة .

لذا فمن المرغوب به تغطية الأرضيات في أي بناء يُضع فيه بادئ سلسلة التفاعلات مع مادة موصلية وللتقليل من الاحتكاك يجب أن تكون مادة الأرضية ناعمة وبالتالي فإنه يستخدم كلوريد بولي فينيل أو المطاط الحاوي على مسحوق الألمنيوم أو الغرافيت .

إن الأرضية التي توصل الكهرباء تسهل هروب الكهرباء الساكنة وكذلك يبعد ويزيل أي خطر يمكن أن ينشأ من تراكم شحنات ساكنة على العاملين وبالنسبة لـ Freytag ، فإن رجلاً يمشي فوق أرض معزولة ومغطى على سبيل المثال ببطانية صوفية ، يجمع شحنة ساكنة تصل إلى 14000 فولط . ومن الواضح أن شخصاً مشحوناً هكذا ، عند الاقتراب من أداة مؤرضة سوف يسبب شرارة مسؤولة عن إشعال مركب بدء حساس .

وبما أن تراكم الكهرباء الساكنة يكون مفضلاً ومرغوباً فيه في مجال التغييرات المعتدلة والجافة للجو بحيث تزيد من الموصلية وبالتالي تقلل من خطر التعامل مع مواد البدء .

والدراسات التقنية الحديثة تناقش الطرق الجديدة لتقليل أو حتى لمنع تراكم الكهرباء الساكنة وذلك باستخدام أملاح ذات عناصر إشعاعية وذلك لتأمين الهواء المقدم إلى أبنية المصنع ، ومن المهم تخريب وتدمير أية مواد انفجارية والتي يمكن أن تتواجد في المخلفات السائلة ومياه النفايات ، يمكن جعلها مستقرة وبالتالي فإنها تترسب ، ويجب تدميرها بواسطة المواد الكيماوية التي تفككهم ، فمثلاً يتفكك فلمنات الزئبق بواسطة محلول من ثيوسلفات , وآزيد الرصاص بواسطة حمض النتريك المخفف + نتريت الصوديوم .

الفصل الثاني

حمض الفلمنيك وأملاحه

حمض الفلمينك :

إن حمض الفلمينك C ← NOH هو عبارة عن مادة غازية ذات سمية عالية وبرائحة مشابهة لرائحة سيانيد الهيدروجين . وهو متساوي الأجزاء مع الحموض الأخرى ذات الصيغة الاختبارية HCNO ولعل أهم هذه الحموض هو حمض السيانيك HCNO الذي يمكن الحصول عليه على شكل أملاحه ، حيث أن حمض السيانيك الحر يكون غير مستقر . إن تأثير الحموض غير العضوية على السيانات يؤدي إلى انبعاث حمض السيانيك الذي يتحلمه ليشكل ثاني أكسيد الكربون والأمونيا :

$$NaCNO + HCl \longrightarrow HCNO + NaCl$$

$$HCNO + H_2O \longrightarrow CO_2 + NH_3$$

إن معالجة السيانات بالحموض العضوية (حمض الأوكساليك على سبيل المثال) في وسط غير مائي وذلك بسحق وطحن المادتين سوياً مثلاً ، لا يؤدي إلى تفكك حمض السيانيك بل إلى تشكل trimer و cyamelide الذي تُعزى إليه صيغة مشتق ثلاثي أوكسي الميثلين (I) .

NH, O, O, HN=C, C=NH, O (ring structure)

(I)

وعندما يقطر تخضع هذه المادة لإزالة بلمرة ويتشكل حمض إيزوسيانيك وهو سائل مستقر ذو البنية (II) في درجة حرارة ∴ْم .

$$NH{=}C{=}O \qquad (II)$$

تتواجد كذلك أملاحه على شكل trimer ، وحمض سيانوريك (III) الذي ينتج بتسخين أملاح حمض إيزوسيانيك مع حمض الأستيك ، تخضع استير حمض سيانوريك لعملية أيسومرة وذلك عندما يسخن ويتحول إلى استيرات حمض ايزوسيانوريك (IV) .

OH
C
N N
C C
HO N OH
(III)

O
C
HN N
C C
O NH O
(IV)

قد يكون للحمض الحر وهو trimer حمض ايزوسيانيك – البنية والتركيب (IV) ، كما أن حموض سيانوريك ذات أهمية وذلك لأنها مصادر لمواد البدء (أزيد سيانوريك على سبيل المثال والموجودة لاحقاً) .

إن أملاح حمض الفلمينك تختلف وبشكل أساسي عن أملاح حمض إيزوسيانيك وكذلك trimer تعزى أصلاً الصيغة (V) إلى حمض الفلمينك والتي تعتبره أنه أوكسيم لأحادي أكسيد الكربون (V) ، كما أن التفسير الأكثر حداثة يقترح الصيغة (Va) .

$$C = NOH \qquad C \leftarrow\!\!\equiv NOH$$

V Va

والتركيب الخطي لأيون فلمينات :

$$C^{-} \equiv N^{+} - O^{-} \qquad C \leftarrow\!\!\equiv N - O^{-}$$

قد برهن عليه البحوث والدراسات المطيافية (السبكترسكوبية) لبعض من أملاح حمض الفلمنيك , كما قام Singh بفحص الطيف تحت الأحمر لفلمينات الزئبق ، الفضة والرصاص ، أما Becr فقد تولى أمر فلمنات الصوديوم و البوتاسيوم . إن الحدود العظمى 2147 و 1225سم−1 هي المميزة للاهتزازات المتماثلة وغير المتماثلة لمجموعة 2−7−5 .

وقد أشير إلى الحد الأعظمي 1181سم−1 بأنه التردد المنحني لنفس المجموعة، كذلك وجد Becr أن التشكل الآني والعابر للأيون الأيسومري $\bar{N} \equiv C - O$ يمكن أن يحدث عند التفكك الحراري لـ الفلمينات وهذا النمط من البنية والتركيب تم البرهنة عليه من خلال معرفة أن حمض الفلمنيك كيماوياً يتصرف كمركب غير مشبع ، مع إضافة كلوريد الهيدروجين في درجة حرارة ∴ْ م ليشكل كلوروفورم أوكسيم البلوري (VI) .

$$\text{(VI)} \qquad \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \!> C = NOH$$

كذلك يتم تقديم كمية محددة من حمض iso cyanylic البللوري وليس لهذه المادة ميزات انفجارية وحسب رأي Wieland فإن لها بنية وتركيب (VII) furoxane di aldoxime .

HON═CH CH═NOH
C——C
N═ ═N→O
O

(VII)

وعندما نغلي فلمنات الزئبق مع الماء تحدث البلمرة مع تشكل أملاح حمض فلمنيك الذي قد يكون مزيجاً من المواد VII و VIII . يتحلمه هذا المركب ليعطي حمض الفورميك وهيدروكسيل الأمين .

$$\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} > C = NOH + 2H_2O \longrightarrow HCl + COOH + NH_2OH$$

وهكذا تم اعتبار حمض الفلمنيك $C = N - OH$ أو $C \equiv N - H$ كمـــــادة نظيرة لـ سيانيد الهيدروجين ($C = N - H$ أو $C \equiv N - H$). هذا التناظر نشأ عن السهولة التي يُشكل فيها حمض الفلمنيك مركبات معقدة مع فِيروفلمنات صوديوم – الحديد $Na_2Fe(CNO)_6 - 18H_2O$ المشابه لفِروسيانيد الصوديوم .

ويجب التأكيد على أن التناظر بين حمض الفلمنيك وسيانيد الهيدروجين يكون عميقاً جداً . ويكون لسيانيد الهيدروجين المميّع (بدرجة غليان +26ْم) ميزات انفجارية ويمكن إيضاح هذا من خلال حقيقة انه مثل الأستيلين أي انه مادة خافضة للحرارة بشكل كبير . يستمر التفكك الانفجاري لسيانيد الهيدروجين بشكل نظري وذلك حسب الموازنة :

$$HCN \longrightarrow C + \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}H_2$$

إن كمية الحرارة المنبعثة تصل إلى 1017 كالوري / كغ كما أن حجم الغازات المنبعثة هو 830 ليتر / كغ وتبلغ درجة الحرارة 2250ْ م ، ولقد أكد هذا Walrer و Eldred .

بينما أثبت كل من Wohler و Roth على أن HCN المميّع يمكن أن ينفجر بواسطة كبسولة التفجير ، يلفت Wohler الانتباه إلى أن بعضاً من سيانيد ذات المعادن الثقيلة مثل : سيانيد الزئبق تكون حساسة بشكل عالي للارتطام والاحتكاك وقد تبدأ انفجار سيانيد الهيدروجين المميّع ، كذلك يكون سيانيد الهيدروجين المميع أو الصلب (بدرجة انصهار – 14 ْم) مسئولاً عن بلمرة التفاعل الناشر للحرارة بشكل قوي والذي يشتمل بشكل واضح على انفجار بسبب التسخين المفرط الموضعي .

إن التسخين الموضعي المفرط قد يثير انفجاراً حقيقياً وخاصة بوجود بعض المعادن الثقيلة كما أن الطبيعة غير المشبعة لحمض فلمنيك مسؤولة عن اتجاهه نحو التبلمر وتقترح أن تؤلف البولميرات الشوائب البنية اللون التي تنتج في أثناء تحضير وتصنيع فلمنات الزئبق .

إن قدرة حمض فلمنيك على التبلمر يُبرهن عليها كذلك بتشكل Cyamelide (I) . وقد تقرر أن محلول الإثير لحمض الفلمنيك يتحول إلى حمض meta fulminic عند التوقف .

HON NOH
C — C
HC O
N

VIII

فلمنات الزئبق :

إن فلمنات الزئبق $(C \underline{\underline{\leftarrow}} NO)_2 Hg$ هو مادة بدء ذات أهمية عظيمة ، ويستحصل عليها بواسطة معالجة محلول من نترات الزئبق بالكحول في حمض النتريك . وطريقة تحضيره قد ذكرت في الكتابات الكيماوية ، وهذا التفاعل مع منتجه قد درسه عدد من الكيماويين بما في ذلك Liebig الذي أعطى وصفاً للتركيب الكيماوي العنصري لـ الفلمينات في 1823 . ولم يعرف شيء عن تركيبه وبنيته حتى جاء اقتراح Nef في عام 1894 والذي يقول أن حمض الفلمنيك هو أوكسيم لأحادي أكسيد الكربون ، وهذه البنية قد دعمها وعززها Teodorowicz Wöhler حين أوضحا بنية فلمنات الصوديوم أم البحوث والدراسات الأخيرة فقد غيّرت وجهات النظر هذه وذلك كما ذكرنا سابقاً .

إن آلية التفاعل التي أدت إلى تشكل فلمنات الزئبق قد أورها وتحدث عنها Wieland و Solonia اللذين قدما فحصاً مفصلاً عن ميزاته وتحضيره وتصنيعه تقنياً .

وحسب رأي Wieland فإن التفاعلات بين نترات الزئبق وحض النتريك والكحول يؤدي إلى تشكل فلمنات الزئبق تستمر حسب الآتي :

(1) أكسدة الكحول إلى الألداهيد الأسيتيك :

$$C_2H_5OH + HNO_3 \longrightarrow CH_3CHO + HNO_2 + H_2O$$

(2) نترجة ألداهيد الأسيتيك إلى ألداهيد نتروزو أسيتيك :

$$CH_3CHO + HNO_2 \longrightarrow NO-CH_2CHO + H_2O$$

(3) أيسومرة ألداهيد نتروزو الأسيتيك إلى ألداهيد ايزو نتروزو الأسيتيك :

$$ON-CH_2CHO \longrightarrow HON=CH-CHO$$

(4) أكسدة الداهيد ايزونتروزوالأستيك إلى الحمض المرافق :

$$HON=CH-CHO \longrightarrow HON\ \ CH\ \ COOH$$

(5) نترجة حمض ايزو نتروزو أسيتيك إلى حمض نيترول أسيتيك :

$$HON=CH-COOH + HNO_3 \longrightarrow HON=C(NO_2)-COOH + H_2O$$

(6) إزالة كربكسلة حمض نترول الأسيتيك في حمض ميتيل نتروليك :

$$HON=C(NO_2)-COOH \longrightarrow HON=CH-NO_2 + CO_2$$

(7) تفكك حمض ميتيل نتروليك إلى حمض فليمنيك وحمض النتروز :

$$HON=CH-NO_2 \longrightarrow C=NOH + HNO_2$$

(8) تشكل فلمنات الزئبق :

$$2C \leftleftarrows NOH + Hg(NO_3)_2 \longrightarrow (C \leftleftarrows NO)_2Hg + 2HNO_3$$

يعطي هذا التفاعل منتجات ثانوية طيارة مثل : نترات الأيتيل ، نتريت الأيتيل ، وحمض الأستيك , و NO ، NO_2 , و CO_2. يمكن الحصول على 142 جزء من فلمنات الزئبق من 100 جزء من الزئبق ، وتبقى كمية ملحوظة من حمض الأوكساليك ، والتي يتم إنتاجها بواسطة الأكسدة في المحلول وبالتالي فإن الزئبق الخام يغسل بالماء المقطر ، وبالإضافة إلى هذه الطريقة الأساسية من طرق تصنيع فلمنات الزئبق والذي استخدم بشكل واسع هناك طرق أخرى بديلة ، وقد

أدرك Angelico أن فلمنـات الزئبـق يتشـكل بواسـطة معالجـة محلـول الزئبـق فـي زيـادة مـن حمـض النتريـك بزيـادة مـن المحلـول المـائي المركـز لحمـض المالونيـك وبوجود كمية صغيرة من نترات الصـوديوم ، يؤدي التفاعل إلى ارتفاع ملحوظ في درجة الحرارة وانبعاث CO_2 وترسب فلمنات (L . W . Jones) . وقد أوضـح Nef أن الملـح الزئبقـي لنتروميثـان (المستحصـل عليـه بواسـطة تـأثير $Hg\,Cl_2$ علـى ملـح الصـوديوم لنتروميثـان) يتفكك عنـدما يغلـي مـع حمـض هيـدروكلوريك المخفف ليعطي فلمنات الزئبق وعلى كل حال يحدث التفاعل التالي :

$$(CH_2 = NOO)_2Hg \longrightarrow (C \equiv NO)_2Hg + 2H_2O$$

الخواص الفيزيائية :

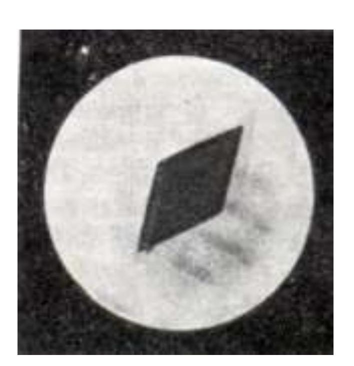
تتـألف فلمنـات الزئبـق مـن بلـورات ثمانيـة السـطوح تنتمـي إلـى نظـام التبلـور المعيَّنـي المستقيم مـع علاقـة محوريـة a : b : c = 2 : 0.712 : 1 : 1.353 وتتبلـور المـادة النقيـة علـى شـكل ابـر بيضـاء اللـون ، حريريـة ، وقـد يكـون لـون فلمنات الزئبق التجارية رمادياً أو بني شاحب أو أبيض ، إلا أن اللون يعتمد على طريقة تحضيره . والسبب فـي اختلاف هذه الألوان كما كـان موضـوع العديد من الدراسات والبحوث .

يتشكل منتج أبيض اللون عندما تضـاف كمية محددة من حمض هيدروكلوريد أو نترات النحاس أو كلوريد إلى مزيج التفاعل .

توجد فلمنات ذات اللون الرمادي الشاحب أو فلمنات ذات لون بني شاحب عند اسـتخدام كواشـف نقيـة بـدون الخلطـات المـذكورة أعـلاه . وغالبـاً تـتلألأ فلمنـات الرماديـة مـن بلـورات منتظمـة جـداً (الشـكل 28) بينمـا تكـون بلـورات فلمنـات البيضـاء أقل انتظاماً . (الشكل 29) وذلك بسبب وجود الشوائب كلوريد الزئبق أو أملاح النحاس وذلك إن أضيف النحاس .

عادة ما يكون اللون الرمادي أو البني متناسقاً في كل أجزاء كتلة البلورات ، على الرغم من أنه هناك حالات يرد فيها اللون في مواضع محددة فقط مشكلاً بقع أو يصبغ حواف وأطراف البلورات . وقد وجد Kast أن فلمنات الزئبق ، وهي ذوابة في حمض هيدروكلوريك . إن المخلفات غير الذوابة تتألف بشكل أساسي من كلوريد الزئبقوز والذي يشتق من شوائب مواد البدء .

تحتوي فلمنات البيضاء على 99.3 – 99.3 ٪ من المادة النقية ، وثانية تتألف من المخلفات غير الذوابة بشكل رئيسي من كلوريد الزئبقور ولكنه يحتوي كذلك على المواد التي تصبح أغمق لوناً تحت تأثير الأمونيا ، وبالتالي يصبح المنتج الأبيض أقل نقاوة من المنتج الرمادي .

الشكل 28

وكلما زاد حمض هيدروكلوريك المضاف إلى مزيج التفاعل كلما أصبح محتوى كلوريد الزئبق أعلى . وقد كان من المعتقد بداية أن فلمنات الرمادية اللون قد تلوثت بزئبق المعدني وذلك لأنه لوحظ أنه عندما يذاب في مذيبات معينة فإنه يُستحصل على مخلفات من الزئبق المعدني ، كذلك أظهر Solonina أن هذه المخلفات التي تنتج عن كلا نوعي الفلمنات وبأن الزئبق الذي يكوّن مخلفات غير ذوابة في الأمونيا ومحاليل سيانيد البوتاسيوم أو في البريدين لا تتواجد على شكل بلورات فلمنات ولكنه يتشكل كنتيجة للتفكك .

وذلك بواسطة التفاعل مع المذيب ، وهكذا فإن الفكرة التي تقول أن وجود الزئبق في بللورات فلمنات الزئبق تسبب اللون الرمادي لا يمكن الأخذ بها على الرغم من أن عدد من العلماء ما يزال يعتقد بها (Wöhle و Berthmann).





الشكل 29

ومن وجهة نظر أخرى فإن المنتج ذو اللون الرمادي القاتم الملوث بالزئبق يمكن تحضيره بإنجاز التفاعل في المحلول المائي المخفف ، بعد ذلك يترافق تشكل فلمنات الزئبق باختزال لنترات الزئبق إلى الزئبق المعدني . يمكن الحصول على نفس التأثير باستخدام كمية غير كافية من حمض النتريك أو درجة حرارة تفاعل منخفضة جداً ، ومثل فلمنات الزئبق هذه الملوثة لا يمكن استخدامها وذلك لأنها تتملغم بالجسم المعدني للكبسولات مسببة الصدأ لها وقد تشكل كذلك فلمنات النحاس بواسطة التفاعل بين الملغم وفلمنات الزئبق ، إن منهج التفاعل نفسه قد يؤثر على لون المنتج ، وحسب رأي Wöhler فإن المنتج الملون بلون أبيض قد يستحصل عليه وذلك إن استخدم استيالدهيد في التفاعل بدلاً من الكحول .

وعلى أساس هذه الاختبارات شرح Kast الرأي الذي يقول أن الاختلاف في الألوان ينتج بسبب الاختلافات في الحجم وشكل البلورات وليس بواسطة الشوائب .

وقد ويبدو هذا غير صحيحاً ، ويعتقد أن اللون الرمادي وبشكل خاص اللون البني لفلمنات الزئبق تنتج بواسطة وجود الشوائب العضوية أي المنتج الراتنجي

لبلمرة حمض فليمنيك Marshall ، والمنتج الأبيض حسب رأي Marshall يحتوي على نفس الشوائب ولكن على شكل مموّه وبعيداً عن الشوائب التي تؤثر على لونه فإن فلمنات الزئبق قد يحتوي على كمية ضئيلة من أوكساليت الزئبق والذي اكتشف وجوده Shishrovs في عام 1856 .

يتشكل حمض الأوكساليك دوماً خلال التفاعل كمنتج ثانوي ناتج عن تفاعل الأكسدة وحسب رأي Solonia فإن كمية حمض الأوكساليك المتشكلة تكون أكبر إن كان حمض هيدروكلوريك موجوداً في مزيج التفاعل .

وقد وجد Nicolardot و Boudet أن نترات الزئبق قد تكون شائبة لفلمنات الزئبق وحسب رأي العديد من العلماء فإن الوزن النوعي لفلمنات الزئبق هي :

4.42 rthelot و Vieille .

4.394 Solonina منتج متبلور عن محلول مائي لسيانيد الصوديوم .

4.307 Miles منتج متبلور عن محلول مائي للأمونيا .

وحسب رأي Patry فإن المنتج المتبلور له وزن نوعي منخفض (4.32) وأقل من المنتج الخام (4.40) . إن الكثافة الظاهرية لفلمينات الزئبق المنسكب بشكل حر و سائب يعتمد و إلى حد ما على حجم وشكل البلورات . وحسب رأي علماء آخرين ، فإنه يتراوح من 1.22 إلى 1.60 وللمنتج البلوري الناعم كثافة ظاهرية منخفضة ، وللمنتج البلوري الخشن كثافة ظاهرية عالية ، وهذه الاختلافات والتبدلات ذات أهمية كبيرة وخاصة عند تحميل الكبسولات بالفلمنات المقاسة بشكل حجمي ، وفي كبسولات التفجير تكون الكثافة عادة عالية وتقدر بـ 2.5

إن ذوابانية فلمنات الزئبق في الماء تكون منخفضة ، وحسب رأي Holleman فإن 100 مل من الماء يذيب :

في درجة الحرارة	غ
12 ْ م	0.07

49 ْ م	0.176
100 ْ م	0.8

تتبلـور فلمنـات الزئبـق مـن المـاء كمنـتج ملـون بلـون أصـفر وحـاوي علـى $\frac{1}{2}$ H_2O (Shishrov) ، وقد كـان يُعتقد بدايـة أن اللـون الأصـفر يكـون بسـبب وجود أكسيد الزئبقيك الناتج عن حلمهة فلمينات ، ويُعزى هذا اللون اليوم لتشكل منتجـات غيـر محـددة ومعروفـة بشـكل كامـل وبشـكل جزئـي لأمـلاح الزئبـق مـن حمض meta fulminuric . بالإضافة إلى ذلك ، عند الغليان بالماء ، قد تكون حلمهة فلمنات الزئبق كثيفة نوعاً ما .

تذوب فلمنات الزئبق في الكحول بسهولة أكبر مما هو عليه الحال في الماء، وأفضـل مـذيب لفلمنـات هـو محـول مـائي للأمونيـا ، وفـي الدرجـة 30 – 35 ْ م يـذيب محـول مـائي مركـز مـن الأمونيـا كميـة أربعـة أضـعاف كميـة فلمنـات الزئبـق ولكـن فـي الدرجـة 60 ْ م يبـدأ التفكـك مـع تشـكل اليوريـا والفوانـدين ومـن محلـول الأمونيـا يمكـن أن تتبلـور فلمينـات أمـا بواسـطة تبخـر الأمونيـا أو بواسـطة تخفيـف المحلـول بالمـاء أو بـالتحميض علـى البـارد بـالحمض (مثـل حمـض الخـل) تـذوب كذلك فلمنات الزئبق في الأسيتون المشبع بالأمونيا .

إن المـذيب الجيـد لفلمنـات الزئبـق هـو مـزيج مـن محلـول الأمونيـا المركـز مـع الكحـول و المــاء (Miles) وحسـب رأي Singh فـإن أفضـل النتـائج يمكـن الحصول عليها بواسطة مزيج من المواد المذكورة أعلاه بنسبة حجمية 2 : 1 : 1 يــذوب فلمنــات الزئبــق فــي محلــول مــائي مــن ســيانيد البوتاســيوم Steiner و Grigororich ليشكل ملحاً مركباً أو معقداً ، وبالنسبة لـ Solonina فإن أفضل ترسب لفلمنات يكون من هذا المحلول وذلك بالمعالجة بحمض النتريك المخفف ، وهكذا فإن 12 غ من فلمنات الزئبق المذابة في محلول بوزن 6 غ من KCN و 30 مل من الماء تخفف بالماء إلى 100 مل وتعالج بشكل حذر بـ 50 مل من

حمض النتريك أي 10مل من الحمض بوزن نوعي 1.40 والمخفف بالماء إلى حد 50 مل ، كذلك يعتبر البيريدين مذيب جيد لفلمنات الزئبق إذ أنه قد تذاب كمية 14.5 غ من فلمنات الزئبق في 1 غ من البيريدين عند التسخين المعتدل .

قد تسترد فلمنات وذلك إن صُب المحلول على الماء ، بعد ذلك تنفصل بلورات كبيرة ومركب إضافة من فلمنات الزئبق مع البيريدين ، وهذا المركب يفقد البيريدين عند التجفيف .

تذوب كذلك فلمنات الزئبق في العديد من محاليل عدد من الأملاح ، ولكن في البعض منهم (مثل البوتاسيوم ، ثيوسلفات الصوديوم) تخضع لتفكك سريع.

ويعتبر Majrich أن إيثانول أمين أو محلول مائي للأمونيا مع إيثانول أمين هي مذيبات جيدة لفلمنات الزئبق . وبالتجفيف بالماء أو التحميض للمحلول يترسب فلمنات الزئبق على شكل نقي وصافي وبشكل عالي من أجل أن تكون ملائمة لاستخدام آخر .

إن بلورات فلمنات الزئبق ليست صلبة وقاسية مثل بلورات آزيد الرصاص وحسب رأي Yuill فإن الحرارة النوعية لفلمنات الزئبق هي :

في الدرجة 110 ْ م 0.119 كالوري / غ

في الدرجة 125 ْ م 0.120 كالوري / غ

كما تبلغ موصليتها الحرارية حسب رأي Belayer و Matyushro حوالي 0.00029 .

الخواص الكيماوية :

كما أقررنا سابقاً فإن فلمنات الزئبق تتحلمه بواسطة التسخين في الماء ، والحلمه في الماء المغلي تكون سريعة جداً ، وقد لاحظ Farmer أنه عند التسخين بالماء تحت الضغط ، تخضع فلمنات الزئبق للتفكك إلى زئبق معدني . كذلك يلاحظ تفكك ملحوظ عند التسخين أو التوقف لفترات طويلة في درجة حرارة

الغرفة في محلول مائي من الأمونيا أو سيانيد البوتاسيوم أو في البيريدين بمعنى آخر هي مذيبات لفلمنات ، وعند القيام بتنقية فلمنات بواسطة التبلور ، يجب الحرص والحذر والانتباه إلى أن درجة الحرارة خلال الإذابة والترسب ما تزال منخفضة قدر الإمكان وبأن الأخير يتبع الأول بأكبر سرعة ممكنة .

بعد غمر يستمر لمدة 14 يوم لفلمنات الزئبق في محلول مائي من سيانيد البوتاسيوم ، يمكن منع و إيقاف الترسب بواسطة إضافة حمض النتريك ، وعند الغلي يأخذ المحلول اللون البنفسجي . وبإذابته في محلول مائي من الأمونيا تتفكك فلمنات حتى بعد مرور 12ساعة ، وعند الغلي لمحلول البيريدين لفلمنات يحدث تفكك كامل . إن فلمنات الزئبق تكون مقاومة نسبياً لتأثير الحموض المخففة وخاصة لتأثير حمض النتريك ولكن الحموض المركزة تسبب تفككاً ، وهكذا فإنه تحت تأثير حمض النتريك يحدث التفكك مع انبعاث O N ، CO ، حمض الخل ونترات الزئبق .

وتحت تأثير حمض هيدروكلوريك المركز ينبعث حمض فلمنيك الحر (برائحة مشابهة لرائحة سيانيد الهيدروجين) بالإضافة إلى منتجات التفكك (هيدروكسيل أمين ، هيدروكلوريد ، حمض الفورميك ، كلوريد الزئبق Carstanjen و Ehrenberg و Scholl) .

تنفجر فلمنات الزئبق عند التماس المباشر مع حمض الكبريت المركز ، وتفكك القلويات القوية فلمنات الزئبق بسهولة ، كما أن التسخين بالانيلين يؤدي إلى تشكل فينيل يوريا ، ثاني فينيل غواندين ، والزئبق المعدني (Steiner) . وعند المعالجة بفينيل هيدرازين تخضع فلمينات الزئبق لاختزال ليتحول إلى زئبق حر .

يُغير فينيل هيدرازين اللون من الزيتوني ، الرمادي (في اللحظة التي يكون فيها الزئبق حراً) إلى لون بني _ محمر (Langhans) ، قد يستخدم هذا التفاعل من أجل الاستبيان والاستيضاح الكيفي لفلمينات الزئبق .

تخضع فلمينات الزئبق لتفكك سريع بواسطة تأثير سلفيد الأمونيوم ليشكل سلفيد الزئبق في ثيوسلفات الصوديوم وذلك حسب التفاعل :

$$(CNO)_2Hg + 2NaS_2O_3 + 2H_2O = HgS_4O_6 + (CN)_2 + 4NaOH$$

قد يستخدم هذا التفاعل لتحديد فلمينات بشكل كمي وذلك بواسطة المعايرة الحجمية المعاكسة لهيدروكسيد الصوديوم المتشكل . كذلك يمكن استخدامه لتدمير بقايا ومخلفات فلمينات والمادة المتخلفة . والشوائب في فلمينات الزئبق (أو أوكسالات و النترات) تكون غير ذوابة في ثيوسلفات .

التفاعل مع المعادن :

عندما تغلي فلمينات الزئبق بالماء الحاوي على مواد مستعلقة معدنية فإن أغلبية المعادن (مثل الألمنيوم ، الزنك , والنحاس) تشكل فلمينات خاصة بها ويترسب الزئبق ، ويمكن للتفاعل أن يحدث في درجة حرارة الغرفة ماعدا تفاعل النيكل ، وقد ترتب وتصنف المعادن الأخرى حسب الفاعلية : الفضة ، القصدير ، البيزموث , الكادميوم , الحديد ، الرصاص ، النحاس ، الزنك ، النحاس الأصفر ، الألمنيوم .

ومع الألمنيوم يستغرق التفاعل فقط بضعة ساعات معطياً كمية كبيرة من Al_2O_3 ، كذلك تتم ملاحظة تفاعل مماثل وذلك عندما يحتفظ بفلمنات الزئبق في تماس مع المعادن في جو رطب . يعطي الألمنيوم تألق أبيض بعد مرور فقط أربعة أيام .

يصبح كل من الحديد والنحاس الأصفر صداً في غضون ستة أيام والزنك والرصاص في غضون 14 يوماً ، تنصهر المعادن المتبقية : أي النحاس ، الكادميوم ، القصدير و الفضة بدون أن تظهر أي تغيير بعد مرور 28 يوماً (Langhans) .

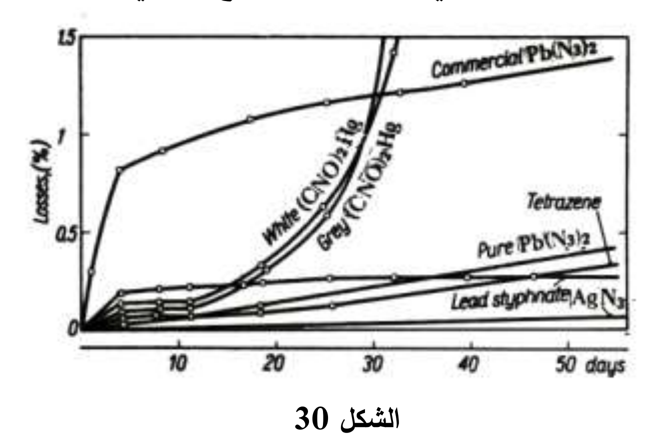
الاستقرار الكيماوي والسلوك عند درجة الحرارة العالية :

تخضع فلمنات الزئبق لتفكك حراري ملحوظ حتى في الدرجة 50 ْ م ، وقد وجد Rathsbury أن عينة من المنتج الصناعي والمخزون في الدرجة 50 – 60 ْ م ولمدة ستة أشهر و في جو جاف يفقد 3.6 ٪ .

تظهر كذلك عينة متبلورة استقرارية كبيرة تحت وضمن نفس الشروط والظروف مع فقدان فقط 0.2 – 0.5 ٪ من وزنه .

إن تسخين فلمنات الزئبق في الدرجة ْ75م يؤدي إلى تفكك مميز وحسب رأي Wallbaum فإنه خلال الأيام العشرة الأولى تكون الخسارة في الوزن غير هامة Ca 0.12 ٪ لكن تبدأ بعد ذلك نسبة التفكك بالصعود بعد مرور 46 يوماً تصل الخسارة في الوزن إلى 8 ٪ .

إن أشكال منحني التفكك (الشكل 30) تظهر بوضوح النسبة المتزايدة للتفكك. وبهذا يمكن مقارنة منحني فلمنات الزئبق مع منحني مواد بدء أخرى



الشكل 30

وهذه المقارنة غير مرغوب بها ونقصد بمواد البدء الأخرى : الرصاص , الفضة , الآزيد ، Lead Styphante و Tetrazene .

وقد وجد كل من Hess و Dietel أن عينة بوزن 0.5 غ من فلمنات الزئبق في الدرجة 90 – 95 ْ م نخضع لتفكك جزئي لتشكل مواد ذات ميزات انفجارية مختزلة بعد مرور 35 – 40 ساعة .

كذلك أظهروا أنه بعد 75 – 100 ساعة ينتج مسحوق ذو لون أصفر مائل للبني ذو قدرة منخفضة على الاشتعال . تفحص Langhans التغيرات التي تحدث في فلمنات الزئبق البيضاء والرمادية خلال التسخين في الدرجة 90 ْ م وتحت ضغط منخفض . وبعد انقضاء 100 ساعة تتشكل مادة صفراء – بنية اللون وغير انفجارية والتي تحتبس وتبقى على الصيغة البلورية الأصلية ، وقد سمى العالم هذه المادة باسم mercury pyrofulminat .

وهي تختلف عن مادة البداية باحتوائها على أكثر من 76.4 ٪ من الزئبق والصيغة الاختبارية هي $Hg_4C_5O_5N_7$ وهي غير ذوابة في المحلول المائي من الأمونيا والبيريدين .

إن محاليلاً مائية لحموض عضوية مثل الفورميك والأستيك والأوكساليك تفكك فلمنات الزئبق مشكلة أملاح الزئبق المرافقة ، ومن جهة أخرى فإن تأثير الحموض غير العضوية المخففة يشتمل على التفكك مع تشكل CO_2 .

إن تفكك فلمينات المسخنة في الدرجة 60 – 100 ْ م وتحت ضغط منخفض (5 ملم زئبقي) قد تفحصها بالتفصيل Farmer ، وفي الدرجة 80 ْ م تبدأ الفلمنات البنية اللون بالتفكك مع انبعاث الغاز بعد انتهاء فترة الحث والتحريض أي بعد مرور 80 ساعة بينما يبدأ تفكك فلمنات البيضاء بعد فترة تحريض أطول والتي تستغرق من 140 – 190 ساعة وبعد ذلك تستمر مع انبعاث الغاز والذي كان بشكل استثنائي في غاز ثاني أكسيد الكربون . إن نسبة تفكك الفلمنات البيضاء كان أعلى عند هذه المرحلة وهو أعلى ن هو عليه في حالة الفلمنات الرمادية ، تتحول الفلمنات الرمادية إلى منتج غير انفجاري وذلك بعد مرور 200 ساعة وذلك منذ بداية التفكك .

وقد أعطى Farmer الأرقام التالية ضمن الوقت اللازم لتقديم 5 سم^3 من الغاز وذلك بواسطة تسخين فلمنات الزئبق (وهذا يتفق مع تفكك 11 ٪ من المادة) .

فلمنات البنية اللون	في الدرجة 60.0 ْ م	1227	ساعة .
	في الدرجة 89.6 ْ م	39	ساعة .
فلمينات البيضاء اللون	في الدرجة 60.0 ْ م	2010	ساعة .
	في الدرجة 89.6 ْ م	67	ساعة .

إن الاختلاف والتباين في سلوك كلتا المادتين كان بسبب الاختلافات في الحجم البلوري حيث يتفكك فلمنات الناعمة والدقيقة والتي تسحق تحت الماء بسرعة أكبر مما هو عليه في حالة المنتج البلوري الخشن .

كرر تجارب Farmer ومن ثم توسيعها وتطويرها كل من Garner و Hailes وقد فحصا سلوك فلمنات الزئبق في الدرجة 100 ْ م وتوصلا إلى خلاصة مفادها أنه خلال فترة التحريض الأولية يترافق التفكك بانبعاث بطيء من الغاز وعند سرعة ثابتة (تفكك خطي) .

وعند نهاية هذه الحالة تبدأ فترة التفكك الرئيسي مع زيادة في نسبة ومعدل انبعاث الغاز وقد لاحظ العلماء أنه إذا سحقت فلمنات الزئبق بشكل ناعم ودقيق يبدأ انبعاث سريع للغاز وفي الحال وبدون فترة أولية (بدئية) .

ويعتقد كل من Garner و Hailes أن التفكك يبدأ بواسطة آلية التسلسل مع معامل ثابت للتفرع . يزيد السحق والطحن من عدد المراكز التي ينشأ عندها التفاعل .

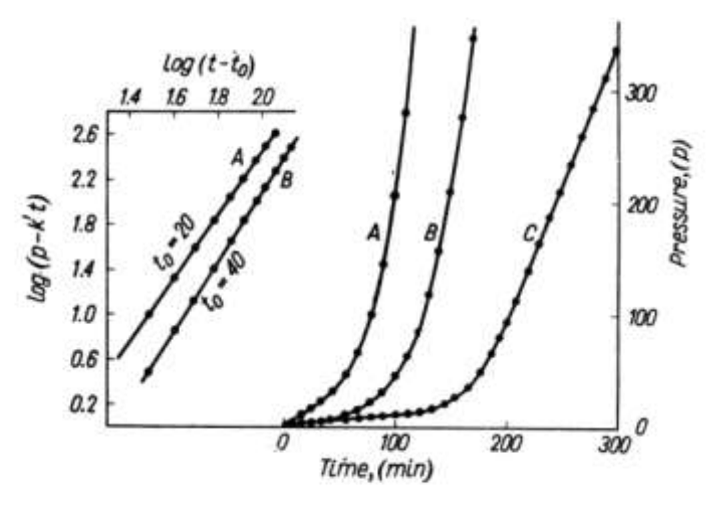
وبما أن تفاعل التفكك من حبيبة إلى أخرى عند نقاط تكون عندها السطوح الرقيقة في تماس والصحن أو السحق الذي يزيد من النطاق السطحي يتوقع أن يكون له التأثير المذكور أعلاه ، كما أن عدد من العلماء ومنهم Prout و

Tomprins و Vaughan و Phillips أن التفكك الحراري لفلمنات الزئبق هو تفاعل تسلسلي .

وفي عمل لاحق لـ Garner و Haycocr توصلا إلى خلاصة مفادها أن النسبة 10 ٪ الأولى من المادة التي تخضع لتفكك مسرّع تتكسر حسب الموازنة التكعيبية (1) التالية :

$$P - P_o = K_3 (t - t_o)^3 \qquad (1)$$

حيث P هي ضغط منتجات التفكك الغازية خلال الزمن t , P_o , t_o هو ضغط الغازات والزمن عند لحظة اكتمال التفكك الخطي (الفترة الزمنية الأولية) أي في بداية التفكك المسرّع و K_3 هو ثابت معدل ونسبة التفاعل .



الشكل 31

وعلى أساس هذه المعادلة توصل العالم إلى خلاصة تقول أنه بعد اكتملا التفكك الخطي أي عند النقطة t_o , P_o يتشكل نويات كروية عن التفكك .

إلا أن Bartlett و Tomprins و Young يقترحون موازنة (معادلة) معدّلة عن موازنة Garner و Haycocr :

$$P - P_o = K_3 (t - t_o)^3 + K_1^t$$

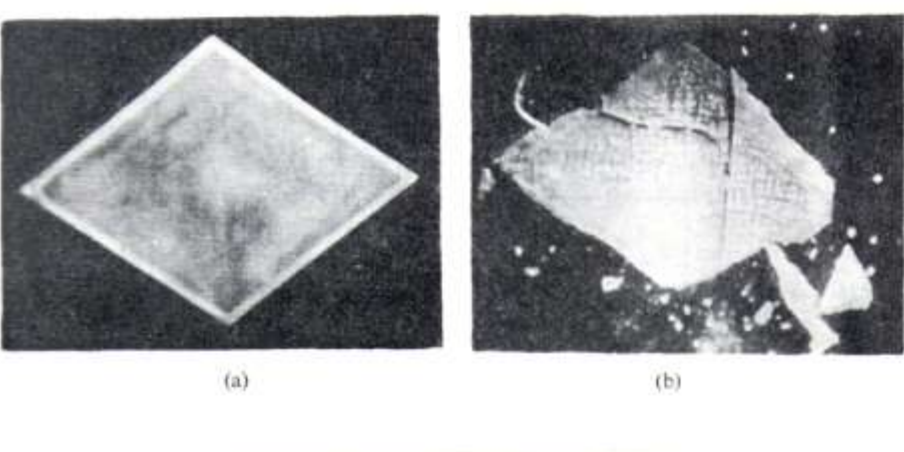
وهذا K_j هي ثابت التفاعل الخطي ، وهؤلاء العلماء قد درسوا تأثير الطرق المختلفة للمعالجة على التفكك الحراري لبلورات فلمنات الزئبق . وهذا يكون موضحاً في الرسم البياني في الشكل (31) .

يمثل المنحني A تفكك فلمنات الزئبق والمعالج بالأشعة فوق البنفسجية ، بينما المنحني B يمثل فلمينات الزئبق المطحونة والمنحني C يمثل تفكك فلمينات الزئبق العادية (المحضرة حديثاً) . وحسب بيانات Garner فإن الطاقة التنشيطية لفترة التفكك المسرّع تبلغ حوالي 32 كالوري / مول .

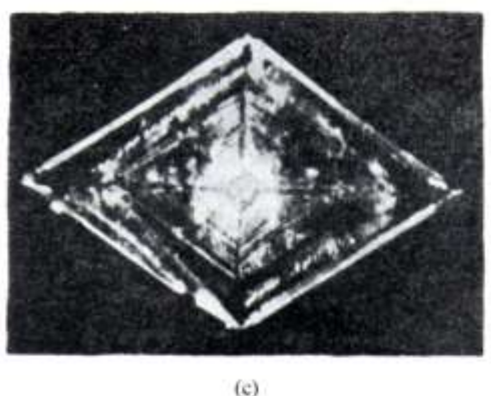
وقد أعطى Vaughan و Phillips الرقم 25.4 كالوري / مول و LogB = 11.05 ، وقد وجد Bartlett من أجل الطاقة التنشيطية الرقم التالي 27 كالوري / مول ومن أجل التفكك الخطي الرقم 5 كالوري / مول .

لاحظ Singh أنه عندما يسخن لمدة بضعة دقائق في درجة حرارة تقارب من درجة التفكك المباشر تخضع بلورات فلمينات الزئبق للتفكك ويظهر ذلك أولاً على السطوح البلورية (0.10) و (100) على سطوح البلورات .

وهكذا فإن البلورات المسخنة لمدة 7 دقائق و 36 ثانية وفي الدرجة 160 ْ م تخضع للتصدع والانكسار وذلك كما هو موضح في الشكل 32 (b) .إن نفس البلورة موضحة في الشكل (32) وذلك قبل التسخين (الشكل 32 a) . وقد لوحظ نفس السلوك في بلورات أزيد الفضة وذلك كما أوضحها Bowden . وعندما تسخن بلورات فلمينات الزئبق عند درجات حرارة منخفضة يتمركز تفاعل التفكك حول العيوب والنواقص التشابكية مثل علامة النمو على سطح البلورات أو حول النقاط التي ينشأ فيها انفصال أو تفكك على السطح .



(a) (b)



(c)

الشكل 32

إن النويات المتشكلة في بلورات فلمينات الزئبق تكون بلون بني مائل للأصفر ، وقد تتألف من mercury pyrofulminat التي اكتشفها Langhans

إن امتزاج العديد من المواد المختلفة على نسبة ومعدل تفكك فلمينات حيث أن الحموض غير العضوية تسرع التفكك بينما الحموض العضوية لا تظهر أي تأثير مهما يكن مقداره ، إلا أن الأسس العضوية تسرّع أحياناً التفكك وبشكل واضح حيث يؤكد . E . g أن إضافة نسبة 10 ٪ من Centralite يؤدي إلى انفجار فلمينات المسخنة لمدة 3 ساعات وفي الدرجة 80 ْ م .

وحسب رأي العديد من العلماء فإن درجة حرارة الاشتعال لفلمينات الزئبق هي 187 – 190 ْ م عند التسخين السريع وعند التسخين عند معدل ونسبة 5 ْ م / ثا تكون درجة حرارة الاشتعال 160 – 165 ْ م ، وإن عينة إختبارية عندما تلقى على سطح معدني ومسخن إلى الدرجة 215 ْ م ، تنفجر بعد مرور 5 ثواني بينما يحدث الانفجار المباشر عند إلقاء العينة الاختبارية على سطح مسخن إلى الدرجة 277 ْ م ، وعند سطح مسخن إلى الدرجة 139 ْ م يحدث الانفجار بعد مرور 39 ثانية وعند درجات الحرارة المنخفضة لا يكون هناك انفجاراً على الإطلاق (البيانات حسب رأي Laffitte و Patry) .

إن سلوك فلمينات الزئبق في درجات الحرارة العالية يعتمد على نقاوته ، حيث أن المادة المتبلورة تنفجر مباشرة عند سطح مسخن إلى الدرجة 287 ْ م .

يعتمد الاشتعال على حجم العينة الاختبارية المستخدمة ، حيث تنفجر عينة بوزن 10 غ بعد مرور حوالي 7 ساعات من التسخين في الدرجة 115 ْ م بينما تتفكك الأصفر منها وبشكل كامل في الدرجة 132 ْ م وبدون انفجار .

وقد فحص ودرس Evans و Yuill اشتعال فلمينات الزئبق بواسطة الضغط الكاظم للحرارة للجو المحيط به ، وقد حسبوا أن نسبة استجابة تقدر بـ 50 ٪ تتوافق مع درجة الحرارة 530 ْ م .

تأثير ومفعول الضوء :

إن فلمينات الزئبق تكون حساسة لضوء الشمس ، ووجد Farmer أنه عند التعرض لأشعة الشمس لمدة 5 أسابيع في الصيف ، تظهر عينة إختبارية من الفلمينات تفككاً ملحوظاً مع انبعاث الغاز ، وقد أكد كل من Berchtold و Eggert أن فلمينات الزئبق (مثل فلمينات الفضة والمواد الانفجارية الأولية الأخرى) تنفجر عندما تشع بقوة . ولتفجير فلمينات الزئبق تُستلزم كمية ضوء بكثافة 1.65 J / سم^2 (ولتفجير فلمينات الفضة 2.1 J / سم^2) وحسب رأي

Patry تصبح فلمينات غامقة اللون تحت تأثير الإشعاع بالقوس الزئبقي ، وبعد مرور شهر تصبح عينات الاختبار سوداء اللون ويزداد محتوى الزئبق من 70.8 إلى 71.3 وعند التسخين تبقى البنية البلورية غير متغيّرة إلا أن الميزات البصرية للبلورات تخضع للتغيّر والتبدل ، وبالنسبة لـ Tompkins تعرض بلورات من فلمينات الزئبق للضوء البنفسجي (طول الموجة 2537 Å) من أجل الكشف عن الصدوع والتي تكن متوازية بشكل تقريبي 10 µ . (الشكل 33) .



الشكل 33

تحدث الصدوع في نقاط الضعف والفاعلية العالية ، أي عند النقاط التي تنبثق فيها حدود Sub–grain على السطح ، وفي مثل هذه الأماكن والمواقع يحدث التحلل بالضوء أو (بالإشعاعات الكهرومغناطيسية) .

إن ظاهرة مماثلة للتصدع تحت تأثير درجة الحرارة العالية قد ذكرها Singh في الشكل (32) .

وحسب رأي Kaufnan فإن الإشعاع Y القوي (بمعدل 10 ْ م دورة لكل ساعة) يمكن أن يفكك فلمينات الزئبق ، تطلق فلمينات الزئبق كميات كبيرة من الغاز خلال الإشعاع ويخسر أخيراً ميزاته الانفجارية .

الخواص الانفجارية :

نورد فيما يلي كثافات التحميل لفلمنات الزئبق المستحصل عليها بواسطة استخدام وتطبيق ضغوط مختلفة :

ضغوط كغ / سم^2	الكثافة
200	3.0
660	3.6
1330	4.0
3330	4.0

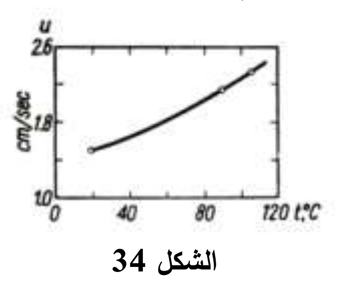
وتحت ضغط أكبر من 1660 كغ / سم^2 تصبح فلمينات الزئبق " dead pressed" أي أنها تشتعل بصعوبة وتحترق بدون انفجار .

وحسب رأي Gorst فإن فلمينات الزئبق تضغط عند 500 كغ / سم^2 وتعطي إخفاقاً في الاشتعال نسبته 3 ٪ وتتبع باشتعال اللهب وعند 600 – 650 كغ / سم ^{2} يعطي 5 ٪ وعند 3000 كغ / سم^2 يعطي 100 ٪ إخفاقا في الاشتعال. وفي الصواعق ، يضغط فلمينات الزئبق تحت ضغوط 250 – 350 كغ / سم ^{2} .

إن حساسية فلمينات الزئبق للتغلغل بواسطة القادح تعتمد على الضغط الضاغط وتحت الضغوط التي تصل إلى 750 كغ / سم^2 ترتفع حساسة التثقيب (الثقب) مع الزيادة في الضغط الضاغط ، ومن أجل الضغوط التي تتراوح ما بين 700 – 750 كغ / سم^2 يمكن ملاحظة الحساسية البصرية للثقب ، وعند الضغوط المرتفعة والعالية تنخفض الحساسية وأخيراً تختفي عند حوالي 2000 كغ / سم^2 .

إن أكثر الميزات الانفجارية أهمية هي أن احتراق فلمينات الزئبق بنسبة ومعدل معتدل يبدأ بواسطة الاشتعال ، الارتطام ، الاحتكاك ومن ثم يتحول بسهولة إلى انفجار . وبالنسبة لـ Patry تحترق شحنة من فلمينات الزئبق (ذات الكثافة 1.25) في أنابيب زجاجية بقطر 3 – 12 ملم وذلك عندما تشتعل من نهاية واحدة بواسطة لهب مصهور مسحوق أسود على بعد معين (يقد بـ 30 سم في أنبوب بقطر صغير وحوالي 3 سم في أنبوب ذو قطر أكبر) .

ويكون الاحتراق بنسبة ومعدل معتدل والذي يختلف من 10 سم / ثا في الأنبوب الضيق إلى 20 م / ثا في الأنبوب العريض ، بعد ذلك تنشأ موجة التفجير والتي تتحرك بنسبة تتراوح ما بين 2250 و 2800 م / ثا (يكون المعدل أعلى في الأنبوب ذو القطر الأكبر) وإن كان الأنبوب صغيراً جداً وبقطر أقل من 3 ملم لا يمكن إنتاج و حصول أي موجة تفجير .



الشكل 34

وقد درس كل من Belayev و Belayeva تأثير درجة الحرارة البدئية على معدل ونسبة احتراق فلمينات الزئبق والمضغوط على شكل كريات ، والنتائج المستحصل عليها موضحة في الشكل (34) كما أن الزيادة في درجة الحرارة بمقدار 100 ْ م في فلمينات الزئبق في درجات حرارة مختلفة وقد شرح هذه العلاقة بواسطة الموازنات التالية :

في الدرجة 20 ْ م $\mu = 0.47 + 1.05p$

في الدرجة 90 ْ م $\mu = 0.65 + 1.44p$

في الدرجة 105 ْ م $\mu = 0.71 + 1.60p$

حيث μ = هي المعدل الخطي مقدراً بـ سم / ثا .

و p = هي الضغط مقدراً بـ كغ / سم2 .

كما أن معدل ونسبة الانفجار كما أقرها عدداً من العلماء تتراوح من 2250 إلى 6500 م / ثا وذلك بالاعتماد على كثافة وقطر التحميل وحسب رأي Kast و Haid فإن معدل التفجير بالمقارنة مع كثافة فلمينات الزئبق هو حسب التالي :

الكثافة	معدل الانفجار م / ثا
1.25	2300
1.66	2760
3.30	4480

وفي Chemisch – Technisch Reichsanstalt وجد بأن هذه الأرقام الواردة هي عن نسبة ومعدل انفجار فلمينات الزئبق المضغوطة لتتحول إلى صواعق تفجير .

الكثافة	معدل الانفجار م / ثا
3.07	3925
3.96	4740

إن مزيجاً من فلمينات الزئبق الحاوية على 10 ٪ من $KClO_3$ تنفجر عند كثافة 3.16 وبنسبة 4090 م / ثا وقد حصل Patry على النسب والمعدلات التالية للتفجير في أنابيب زجاجية (الجدول 23) .

TABLE 23

THE RATE OF DETONATION OF MERCURY FULMINATE (ACCORDING TO PATRY [22])

Diameter of tube in mm	9	9	13	13	13	7.5
Density of loading	0.85	1.25	1.0	1.35	1.45	1.45
Rate of detonation in m/sec	2270	2700	2500	3000	3300	2700

وحسب بيانات ومعطيات أخرى ، تبلغ نسبة التفجير 3975 م / ثا عند كثافة 3.0 و 5400 م / ثا وعند كثافة 4.2 ، تتشكل كمية 234 سم3 من الغاز من تفجير 1غ من فلمينات الزئبق في جو من النتروجين ، والغاز يتألف من :

CO_2 0.15 ٪

CO 65.7 ٪

N_2 32.25 ٪

H_2 1.9 ٪ (Berthelot و Vieille)

وهذا يبرهن على معادلة وموازنة التفكك :

$$(CNO)_2 Hg = 2CO + N_2 + Hg$$

إن الحرارة المحسوبة للتفكك هي 114.5 كالوري / مول (الزئبق كسائل) أو 99.1 كالوري / مول (الزئبق كبخار) ، وبالاعتماد على 1كغ من فلمنات تكون الأرقام المطابقة هي 403 كالوري و 349 كالوري ، ويورد Kast الثوابت الفيزيائية التالية الخاصة بفلمينات الزئبق :

حرارة التشكل	221.5 كالوري/كغ($-AH_f$=62.9 كالوري/مول
حرارة الانفجار	357 كالوري / كغ
حجم الغازات (V_o)	316 لتر / كغ
درجة حرارة الانفجار (t)	4350 ْ م (?)
الضغط النوعي f	5530 م

وبالنسبة لنفس العالم يبلغ التمدد في كتلة الرصاص 110 سم^3 . كما أن حساسية فلمينات الزئبق للارتطام والاحتكاك تكون عالية ، بالإضافة إلى أن الارتفاع الذي يجب أن يسقط منه وزن معين ليشكل الانفجار بواسطة وزن 2 كغ

الساقط من ارتفاع 4سم ونتروجليسرين بنفس الوزن من ارتفاع 6 سم . وبالنسبة لـ R . Robertson فإن فلمينات تنفجر عند الارتطام من ارتفاع معين وفقط 10 ٪ منه تكون لازمة لتفجير حمض البكريك .

تزال حساسية فلمينات الزئبق بواسطة إضافة الماء ، وعندما تحتوي على 5 ٪ من الماء فإنها تنفجر بشكل جزئي عند الارتطام وعند نسبة 10 ٪ من محتوى الماء يتفكك بدون انفجار ونسبة 30 ٪ من الماء تمنع تشكله ، هذه النتائج تشير إلى الاختبارات على المستوى الضيق أما على المستوى الواسع فإنها قد تكون مختلفة نوعاً ما .

إن مواداً مثل الزيوت ، الجليسرين ، والبارافين تعمل بشكل مماثل كمواد مزيلة للحساسية ، كما أن الفلمينات الحاوي على 20 ٪ من شمع البارافين ذو درجة الانصهار العالية قد استخدم من أجل تصنيع مصهور تفجيري وهو مستخدم في النمسا . إن فلمينات Phlegmaized يكون غير حساساً للارتطام المعتدل والاحتكاك إلا أنه ينفجر بواسطة كبسولة التفجير .

السمية :

إن لفلمينات الزئبق طعم مائل للحلو (طعم معدني) وهو سام مثل أغلبية المركبات الزئبقية وبالتالي فهو ذواب بشكل طفيف في الماء إلى أن سُميته عبر التماس مع الجلد غير هامة ولا تذكر .

يحدث التسمم من الزئبق عند العمال المستخدمين في المراحل الأولى من الإنتاج ، وذلك عند تعاملهم مع الزئبق .

تصنيع فلمينات الزئبق :

هناك مواصفات عديدة خاصة بالتصنيع التقني لفلمينات الزئبق ، وربما تقسم إلى ثلاثة مجموعات :

1 – الطرق التي يُستخدم فيها محلول بارد من الزئبق في حمض النتريك .

2 – الطرق التي يُستخدم فيها محلول دافئ من الزئبق في حمض النتريك .

3 – الطرق التي تتضمن المواد التي تبيّض المنتج بالإضافة إلى المواد الخام الأساسية ونعني بها : محلول الزئبق في حمض النتريك وكحول الايثيل .

إن أكثر أمور الأمن والسلامة أهمية في أثناء تصنيع فلمينات هو التأكد من أنه تُنتج فقط كميات صغيرة جداً (وتقتصر عادة على 500 غ من الزئبق) في كل مفاعل ، وبما أن الزئبق ونترات الزئبق تتفاعل بسهولة مع المعادن فإن التصنيع والتحضير يجب أن يتم في مفاعل زجاجي (دورق أو حوجلة) ويستحصل على منتج نقي جداً وتضمن السلامة بغياب الأجزاء المعدنية التي يكون معها الاحتكاك والارتطام أمراً خطراً .

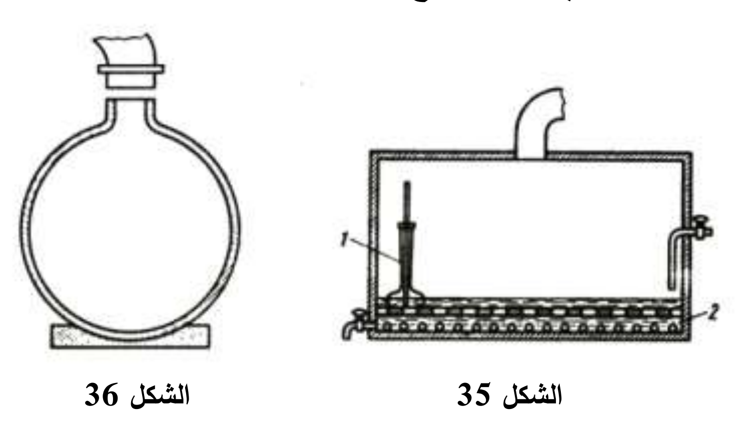
(1) إن واحدة من أول وصفات تحضير فلمينات الزئبق قد أعطاها Chevalier , وهي كالتالي : تذاب كمية 300 غ من حمض النتريك البارد (54 ٪ من HNO_3 ، وبوزن نوعي 1.34) ويصب المحلول في دورق حاوي على 900 غ من 90 ٪ من الكحول .

وبعد مرور بضع دقائق يبدأ التفاعل الشديد وتترسب البلورات ، وعند اكتمال التفاعل تضاف كمية 238 غ و 158 غ من الكحول على التتالي ، ترشح فلمينات عبر مرشح من القماش وتغسل بحذر لتحرر من الحمض مع الماء ، يبلغ المردود 118 – 128 جزء من فلمينات لكل 100 جزء من الزئبق أي بنسبة 83 – 90 ٪ من المردود النظري .

تضاف كمية كبيرة جداً من الكحول البارد خلال التفاعل وهذه الإضافة قد تسبب تشكل فلمينات الملوثة .

(2) إن طريقة Chandclon هي الأكثر استخداماً حيث يذاب هنا جزء واحد وزناً من الزئبق في 10 أجزاء من حمض النتريك (65 ٪ من HNO_3 وبوزن نوعي 1.40) بواسطة التسخين المعتدل واللطيف يصب المحلول المسخن إلى الدرجة °55م في دورق أو حوجلة بسعة تصل على الأقل إلى 6 أضعاف سعة السائل والحاوي ، بعيداً عن المحلول المذكور أعلاه على 8.3 جزء من 87 ٪ من الكحول .

يوصل المفاعل بواسطة بواسطة أنبوب تنفيس بمرطبات (جرة) من الخزف الحجري وبرج تبريد تنبعث منه الأبخرة خلال التفاعل بـ 15 دقيقة تقريباً وذلك كما هو موضح من انبعاث الغاز ، يبدأ السائل في الحال بالغليان ويمتلأ المفاعل بالبخار الأبيض . يمكن منع وإخماد شدة التفاعل بواسطة إضافة الكحول البارد ، إلا أن الإكثار فيه (أي الإضافة) قد يمنع وبشكل مفرط التفاعل وقد يؤدي إلى تشكل الزئبق الحر والذي يلوث المنتج .



الشكل 36 **الشكل 35**

تترسب فلمينات على شكل إبر مائلة للون الرمادي وعندما يكتمل التفاعل ، يسمح للمفاعل أن يتوقف لمدة 30 دقيقة تقريباً ، بينما تبرد المحتويات بعد ذلك يصب 1 – 2 لتر من الماء ويصفق السائل من فوق البللورات المترسبة .

ينقل نـاتج الترسيب إلـى مرشـح قماشـي ويغسـل بالمـاء المقطـر حتـى يصـبح بشكل كامل حراً وخالياً من الحمض .

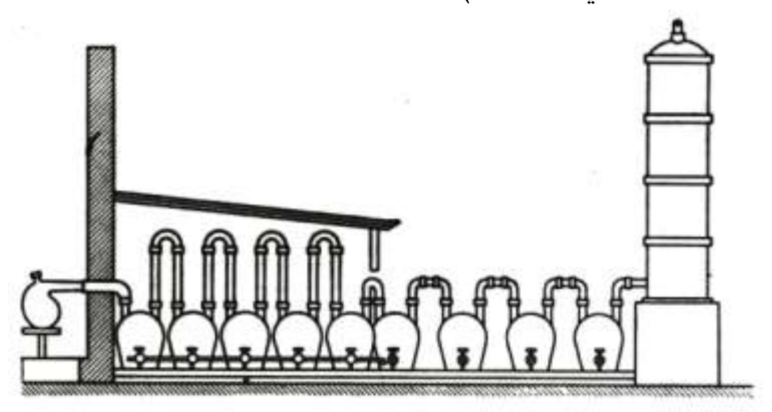
بعد ذلك يغربل المنتج فوق غربـال silr (بمقدار 100 ثقب (شبكة) سم^2) والـذي يحجـز البلـورات الكبيـرة ، تجمـع البلـورات الصـغيرة مـن أجـل الاسـتخدام المباشـر ، بينمـا تسـحق البلـورات الأكبـر تحـت المـاء والإمـرار عبـر نفـس الغربـال وتضاف إلى العجنة السابقة .

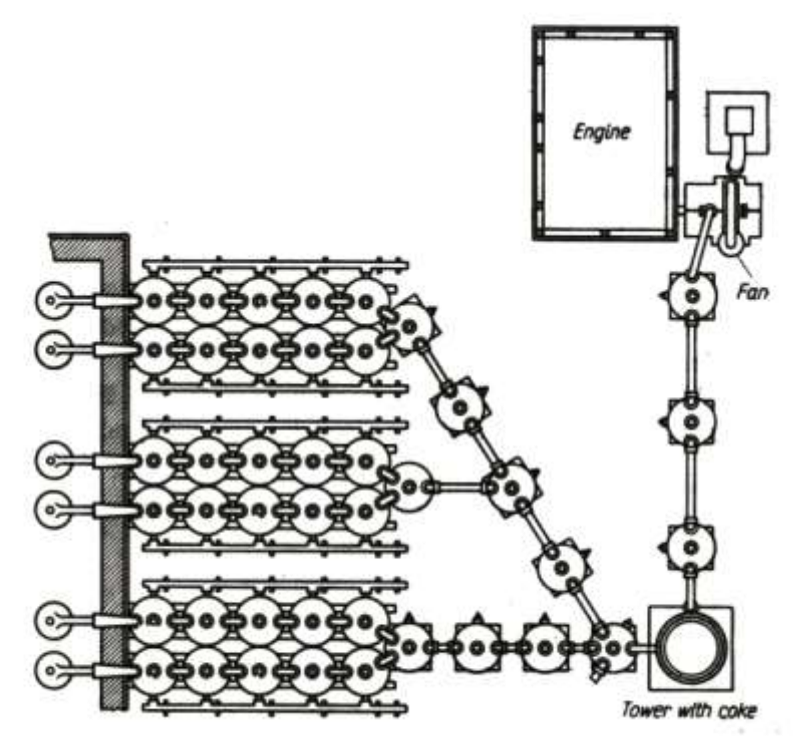
يستحصـل علـى 125 جـزء مـن فلمينـات مـن 100 جـزء مـن الزئبـق والـذي يتطابق مع مردود يقدر بـ 88 ٪ .

إن نـاتج التكثيـف الـذي يتجمـع فـي الجـرار والأبـراج تتـألف مـن نتـرات الإيثيـل والنتريت وأستيالدهيد والكحـول غيـر المتفاعـل ، إن أبخـرة هـذه المـواد تكـون مؤذيـة وضارة لذا يجب الحرص الشديد والتأكد من أن الجهاز مغلق بإحكام .

(3) يعطـي Solonina طريقتين لتحضير فلمينات الزئبق : الأولـى هـي إنتـاج فلمينات بيضـاء ، والثانية : هي إنتاج فلمينات رمادية اللون .

(a) تذاب 500 غ من الزئبق فـي 4500 غ من حمض النتريك (62 ٪ من HNO_3 وبوزن نوعي 1.383) .





الشكل 37

5000 سم3 من 92 – 95 ٪ من الكحول الذي يضاف إليه 5 غ من النحاس المذاب في 5 غ من حمض هيدروكلوريك (23 ٪ HCl وبوزن نوعي 1.115) ، يصب الكحول على المحلول .

(b) تذاب كمية 400 غ من الزئبق في 4200 غ من حمض النتريك (62 ٪) وبعد ذلك تضاف 4000 سم^3 من 96 ٪ من الكحول .

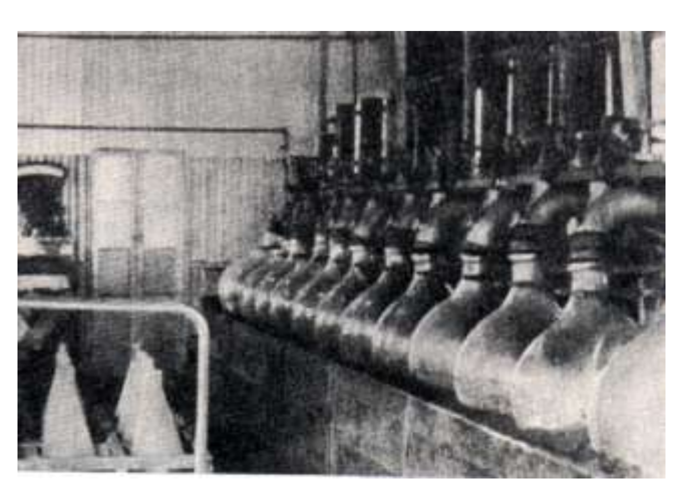
في كلا الطريقتين يسخن المحلول من الزئبق في حمض النتريك بحذر إلى الدرجة 50 – 56ْم والكحول المضاف إلى الدرجة 40 ْ م .

(4) وحسب الطريقة المستخدمة في المصانع الألمانية Kast يذاب كمية 150 غ من الزئبق في 1072 سم^3 (1500 غ) من حمض النتريك (65 ٪ من HNO_3 وبوزن نوعي 1.40) وتضاف 1500 سم^3 من 79.5 ٪ من الكحول .

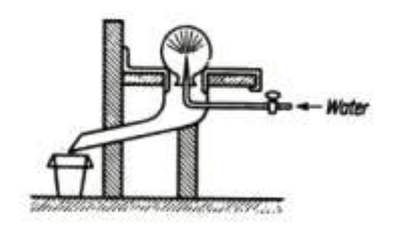
تتراوح درجة حرارة محلول الزئبق بين 40 و 55 ْ م ودرجة حرارة الكحول تقع ما بين 20 – 35 ْ م فيتشكل منتج رمادي اللون ، وللحصول على منتج أبيض اللون يضاف القليل من حمض هيدروكلوريك المركز بوزن نوعي 1.185 إلى الكحول قبل التفاعل .

إن سلسلة الأشكال تشرح المراحل المختلفة للتصنيع ، ويوضح الشكل (35) خزانة الدخان المزودة بورق ذو عنق طويل من أجل إذابة الزئبق (وكمية صغيرة من النحاس) في حمض النتريك مع إضافة كمية صغيرة من حمض هيدروكلوريك ، ويوضح الشكل (36) دورق ذو جدران سميكة والتي ينتج فيها فلمينات الزئبق .

إن المخطط الذي يوضح حوجلات التفاعل ، مرطبان التكثيف وبرج التبريد معطاة في الشكل (37) والشكل العام للدوارق التفاعل مبينة في الشكل (38) ويوضح الشكل (39) طريقة نقل فلمينات الزئبق من دورق التفاعل إلى جيب مطاطي .

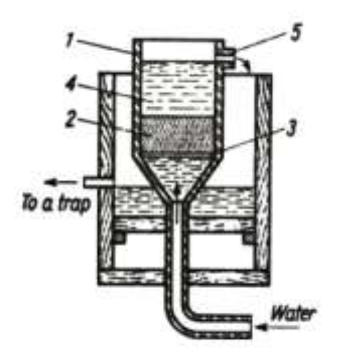


الشكل 38



الشكل 39

وبعد الغسيل الأولي في مرشح خوائي يمكن لفلمينات الزئبق أن تنقل من أجل الغسل النهائي في الجهاز الموضح في الشكل (40) .



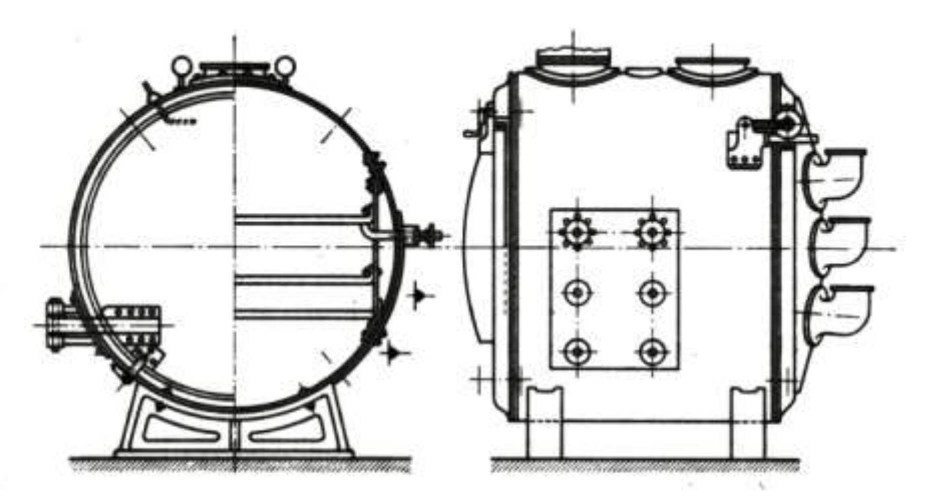
الشكل 40

والذي يمرر الماء باتجاه الأعلى عبر طبقة فلمينات وذلك حتى يتحرر المنتج من الحمض (وهذا يتطلب تقريباً 40 – 60 دقيقة) .

التخزين والمعالجة الإضافية لفلمينات الزئبق :

إن فلمينات الزئبق المحضر بواسطة واحدة من الطرق المذكورة أعلاه تختبر لفحص محتوى الحمض ومحتوى مركبات زئبقية أخرى ، وعندما يختبر بورقة عباد الشمس ، يجب أن يعطي المنتج الرطب تفاعلاً معتدلاً .

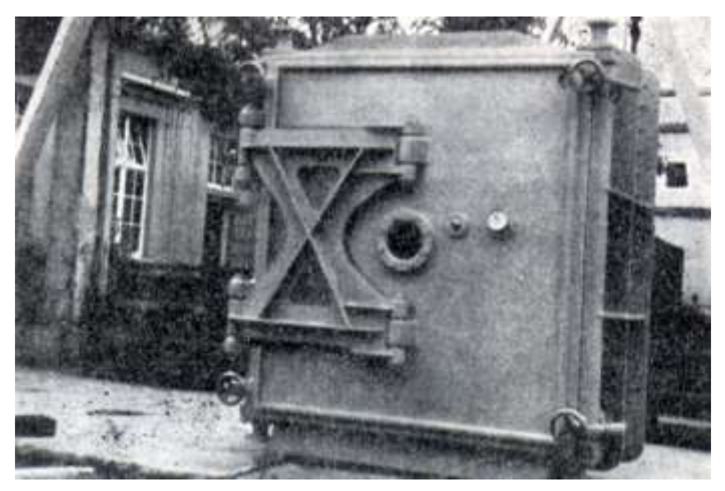
تمزج عينة إختبارية بوزن 5 غ مع 2 غ من كربونات الصوديوم الحامضية ويجب أن ألا تعطي لوناً أسوداً أو لوناً خفيفاً مائل للأزرق .



الشكل 41

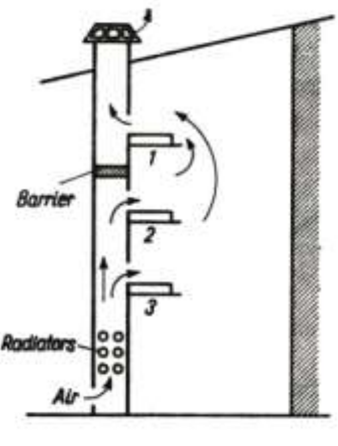
إن فلمينات الزئبق الحاوية على حوالي 50 ٪ من الماء تخزن في مرطبانات وأوعية زجاجية أو في حقائب كتانية أو كتانية ومعالجة بالمطاط أو الموضوعة في باكاليت (راتنج صناعي) .

تعطى الألواح من الورق المقوى barelized للصناديق المعالجة بالبارافين بشكل حر بواسطة غطاء ، وفي هذه الحالة يمكن نقلها .



الشكل 42

وبعد التحديد والتعيين الدقيق لمحتواه من الرطوبة قد تستخدم فلمينات من أجل تصنيع وتحضير الخلطات وذلك بواسطة ما يسمى بالطريقة الرطبة ، وبشكل متبادل يمكن تجفيفها قبل المزج والخلط .



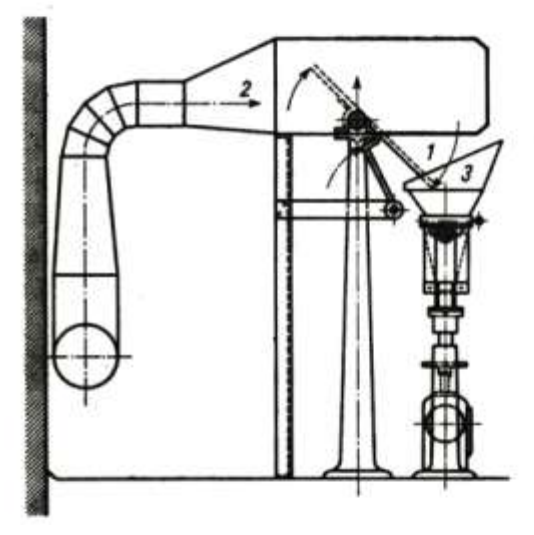
الشكل 43

إن تجفيف فلمينات الزئبق يعتبر دوماً مشكلة صعبة ولوقت طويل كانت تستخدم المجففات الخوائية الأسطوانية (الشكل 41) والتي يكون فيها التأثير الامتصاصي للضغط الخوائي (100 – 200 ملم زئبقي) قادراً على مسك الأغطية بشكل محكم في مكانها .

وعند حدوث الانفجار ترفع الأغطية وهذا يمنع أحياناً تدمير وتخريب المجفف ، لم تكن الطريقة آمنة جيداً ، وخاصة عند القيام بتجفيف مواد انفجارية أولية أخرى .

تجفف فلمينات في درجة حرارة الغرفة ما بين 35 و 45 ْ م .

هناك طريقة قديمة أخرى من أجل تجفيف فلمينات الزئبق في تيار مائي دافئ كما في الشكل (43) ، تنتشر فلمينات على شكل طبقات رقيقة فوق إطارات وقواعد ملفوفة بالحرير ومرتبة على الرفوف (1) و (2) و (3) . وكل شكل أو إطار يحتوي على كمية 1.5 كغ تقريباً من فلمينات .



الشكل 44

وقد استخدمت المجففات Brattice التي تزود بأداة لإبعاد المادة المجففة كما في الشكل (44) في ألمانيا ، والمادة الرطبة المنشورة على شكل طبقة رقيقة على قماش محدود على إطارات وهياكل خشبية (1) تجفف في هواء دافئ يتم تأمينه بواسطة مسلك أو قناة (2) بمعدل يبلغ حوالي 0.5 م / ثا ، وإلى جانب الإطار الذي تجفف عليه المادة هناك قمع قصديري (3) بقاعدة غربالية يوصل القمع بمسلك وقناة تهوية بواسطة أنبوب قابل للطي . يحتوي كل إطار (1) على حوالي 1.2كغ من فلمينات (المادة الجافة) ومن أجل تجفيف العجنة الجافة من فلمينات في الدرجة 65 – 70 ْ م ، يستغرق الأمر حوالي 1 – 1.5 ساعة .

وبعد التجفيف تبرد المادة في تيار من الهواء البارد بواسطة تقديم ماء بارد إلى الجهاز الذي ينتج بشكل طبيعي الهواء الدافئ والساخن ، وبما أن المادة المجففة قد تصبح مشحونة كهربائياً وعلى الرغم من أن الإطار الذي تجفف عليه يكون مؤرضاً للسماح للشحنة أن تفلت ، فإن كمية معينة من الماء تنتشر عليه من فوهة (حنفية) التلقيم المائية المتوضعة بالقرب من المسلك (القناة) والتي تزود هواء التجفيف . تستغرق هذه العمليات تقريباً 0.5 ساعة .

وبعد التبريد تميل الإطارات (1) بحيث يسمح للمادة المجففة أن تجري وتمر عبر القمع (3) إلى غربال اهتزازي ، تستخدم مادة خاصة من أجل تفريغ (tap) الإطار المائل وذلك للتأكد ولضمان أن الصب والانسكاب يستمر بشكل لطيف .

إن كل من الإمالة والتفريغ tapping للإطارات تتم بواسطة آلية مضبوطة من خلف جدار أو غرفة مجاورة ، أما القمع (3) الذي يصب من خلاله المادة المجففة إلى الغرابيل فإنه يكون مصنوعاً من الجلد المعالج بالغرافيت ، وتعلق الغرابيل المصنوعة من شبكة من الستانلس الستيل على حزام مصنوع كذلك من الجلد المعالج بالغرافيت .

تصب المادة المغربلة في وعاء أسطواني مصنوع من البلاستيك المعالج بالغرافيت وبأبعاد 18سم ارتفاعاً و بقطر 6سم والمغطى بشكل سائب ومرتخ بغطاء من المطاط الأسود الناعم .

تُغطى الأرضيات في البناء بكلوريد بولي فينيل الحاوي على غرافيت أو مسحوق الألمنيوم وذلك لجعلها موصلة للكهرباء . يجب ألا يكون الهواء جافاً جداً ولذلك يفضل تراكم شحنات ساكنة وبالتالي يحتفظ به رطباً بواسطة تعليق قماش مشبع بالماء على الجدران وبترطيب الأرضيات من حين لآخر أو باستخدام مواد معدات مكيّفة هوائياً .

معالجة النفايات والبقايا :

إن مواد النفايات الناتجة عن تحضير وتصنيع فلمينات الزئبق هي :

(1) السائل المنهك المصفوق من فوق المنتج .

(2) تبعد وتزال المادة المترسبة عن فلمينات الزئبق بواسطة الغسل .

(3) الأبخرة المتكاثفة .

(1) يحتوي السائل الهدور على حوالي 3 ٪ من المواد المذابة والذي يؤلف ويكوّن 90 – 96 ٪ من حمض الأوكساليك و 3 – 6 ٪ من الزئبق على شكل نترات زئبقوز .

إن استرداد الزئبق على شكل كلوريد زئبقوز أو زئبق عادة ما يكون نافعاً ومفيداً ، ويمكن إنجاز هذا بواسطة إضافة حمض النتريك إلى السائل المهدور (لتر واحد من الحمض هيدروكلوريك المركز إلى 50 لتر من السائل) ، تنفصل المادة المترسبة التي تترسب بواسطة الصفق وتترسب في حمض هيدروكلوريك المركز وذلك باستخدام 10 كغ من حمض هيدروكلوريك من أجل 10 كغ من المادة المترسبة ، بعد ذلك يضاف محلولاً مؤلف من قطع من القصدير (بوزن 1 كغ) في حمض هيدروكلوريك (بوزن 6 كغ) ويترسب كلوريد الزئبقوز النقي .

قد يسترد الزئبق على شكل معدني وذلك بواسطة تعديل السائل بحليب الكلس وإذابة المادة المترسبة في حمض هيدروكلوريك ، وباسترداد الزئبق بواسطة التحليل الكهربائي أو بواسطة الاستبدال بالزنك .

(2) يعالج الوحل (الطين الرخو) بطريقة مشابهة ، أي أنه يذاب في حمض هيدروكلوريك ويسترد الزئبق من المحلول بواسطة واحدة من الطرق المذكورة أعلاه .

(3) قد يقطر السائل في المرطبان وبرج المكثف فوق هيدروكسيد الصوديوم ، يمكن إعادة تدوير الكحول المسترد .

(4) تخرب وتدمر مخلفات فلمينات الزئبق إما بواسطة إذابتهم في ثيوسلفات الصوديوم أو بواسطة تغطيتهم بالكلس غير المطفأ ومعالجة الخليط بالبخار الحي .

أملاح أخرى لحمض الفلمنيك :

من بين فلمينات الأخرى هناك ملح الفضة $Ag(CNO)_2$ الأكثر أهمية .

ويحضر بطريقة مشابهة لتحضير لفلمينات الزئبق وذلك بواسطة تأثير ومفعول الكحول على محلول الفضة في حوض النتريك ، إلا أن فلمينات الفضة قليلة الأهمية والقيمة كمادة انفجارية وذلك لأن الفضة مادة خام غالية الثمن .

إن فلمينات الأخرى ليست بذات قيمة عملية وهي تحضر من فلمينات الزئبق إما بواسطة مفاعلة الملغم المعدني بمستعلق من فلمينات الفضة في الماء (وهذا ينطبق على أغلبية المعادن بما في ذلك المعادن القلوية أو ببساطة بواسطة تأثير المعدن نفسه (مثل الزنك أو التاليوم) الذي يستبدل الزئبق من فلمينات الزئبق (كذلك في الماء) فمثلاً قطع من التاليوم ، الزنك أو النحاس يسمح لها بالتوقف لبعض الوقت في مستعلق من فلمينات الزئبق في الماء ويتشكل بالتدريج فلمينات المعدن المطابقة .

TABLE 24

COMPARISON OF THE PROPERTIES OF FULMINATES

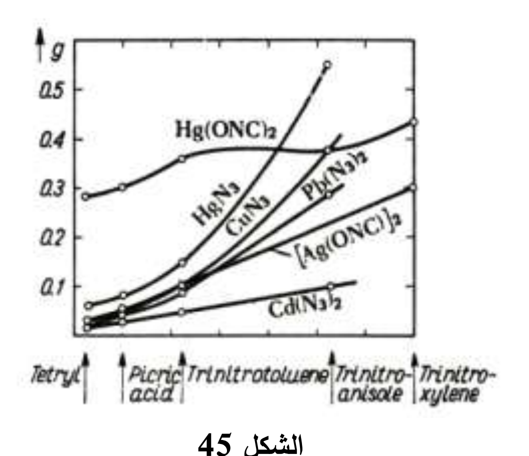
Fulminate	Initiation temperature °C	Sensitiveness to impact, work in kgm/cm²
Sodium	215	–
Potassium	225	–
Calcium	195	165
Strontium	205	170
Barium	220	175
Cadmium	210	110
Copper(II)	205	110
Manganese	215	150
Thallium	110	40
Silver	170	–

TABLE 25

Smallest amount which will cause detonation of	Initiated high explosive		
	Tetryl	Picric acid	TNT
Mercury fulminate	0.29	0.30	0.36
Silver fulminate	0.02	0.05	0.095
Cadmium fulminate	0.08	0.05	0.11
Copper fulminate	0.025	0.08	0.15
Thallium fulminate	0.30	0.43	

كذلك فحص Rosenberg ميزات وخواص فلمينات كل من : الصوديوم ، البوتاسيوم ، الكالسيوم ، السترونتيوم ، الباريوم ، الكادميوم ، النحاس ، المنغنيز ، التاليوم , الفضة ، وقارنهم مع فلمينات الزئبق . وبعض من هذه النتائج موضحة في الجدول (24) .

كذلك فحص Martin الميزات البدئية لبعض فلمينات ووجد أن فلمينات الفضة والكادميوم والنحاس لها ميزات بدء أقوى من فلمينات الزئبق , ويظهر الجدول (24 و 25) الأرقام المستحصل عليها من قبل Wöhler و Martin وقد عُبر عنها بأنها أكبر كميات من فلمينات عدد من المعادن المختلفة اللازمة لإنتاج تفجير عدد من المواد الانفجارية العالية .



الشكل 45

وهذه المواد لم تستخدم عملياً (بغض النظر عن فلمينات الفضة كما ذكرنا أعلاه) وذلك بسبب الكلفة العالية لتحضيرهم ، ويمكن اعتبار حمض الفلمنيك أبسط أوكسيم ، كما أن عدداً من المركبات ذات مجموعة الأوكسيم C = NOH يمكن أن تشكل أملاحاً تمتلك ميزة بدء السلسلة من التفاعلات ، مثل أملاح نتروفورم أوكسيم (حمض ميتيل نتروليك) (I) الذي يمكن الحصول عليه بطريقة معروفة وذلك بتأثير حمض النتروز على نترو ميتان ، كذلك تمتلك أملاح حمض فورم هيدروكساميك (II) وخاصة الملح الزئبقي على ميزات بدء سلسلة من التفاعلات . يمكن الحصول على حمض فورم هيدروكساميك بواسطة تأثير هيدروكسيل أمين على أستيرات حمض الفورميك أو بواسطة أكسدة ميثيل الأمين .

$$HC(NO_2){=}NOH \qquad HC(OH){=}NOH$$

الفصل الثالث

حمض هيدرازويك وأملاحه

حمض هيدرازويك :

إن حمض هيدرازويك هو سائل عديم اللون ذو رائحة واخزة حادة وبدرجة غليان تقدر بحوالي 37 ْ م ودرجة تجمد تصل إلى –80 ْ م . وهو إلى جانب ذلك سام بشكل عالي وسميته هي من صنف ودرجة سمية سيانيد الهيدروجين ، حتى الباحثين الأوائل أكدوا أن أبخرة حمض هيدرازويك تهيج الجهاز التنفسي وخاصة الغشاء المخاطي كما أن محلولها المخاطي يحرق الجلد .

ويذكر Stern حالة جدية من التسمم بحمض هيدرازويك وحسب دراسات كل من Pravdin و Sharhnovsraya يتدخل حض هيدرازويك بعمليات الأكسدة و الإرجاع في الجسم البشري . التراكيز في الهواء ضمن مدى ومجال 0.0005 – 0.007 ملغ/ليتر تحرك وتثير أعراض ملحوظة من التسمم . قد يُجل التأثير السمي إذ تظهر الأعراض في اليوم التالي للتعرض كذلك فإن حمض أملاح هيدرازويك مثل : آزيد الصوديوم هي أملاح سامة بشكل عالي .

إن حمض هيدرازويك الذي يكون على شكل سائل هو حمض خطر جداً من حيث التعامل معه وذلك بسبب السهولة التي ينفجر بها ، كما أن البنية والتركيب الكيماوي لهذا الحمض كان موضوع العديد من الدراسات والبحوث .

وبداية ، كان من المفترض بها أن تمتلك إما بنية حلقية كجذر حمضي (Curtius) (I) $-N_3$ أو بنية سلسلية (II) (Thiele وFranklin) .

$$-N\begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix} \qquad \text{(I)}$$

$$-N{=}N{\equiv}N \qquad \text{(II)}$$

إن بحوث ودراسات أشعة X لبنية وتركيب الآزيد من قبل Hendrick وPauling و Frerel تؤكد صيغة Thiele (II) وتشير إلى أن البنية السلسلية (III) لها الصيغ a و b .

$$-N=\overset{+}{N}=\overset{-}{N} \quad 135^{\circ} \qquad -\overset{-}{N}=\overset{+}{N}\equiv N$$

III a **III b**

والمسافات ما بين الذرات تكون متساوية وتصل إلى مدى 1.150 Å .

وقد أكدت الدراسات التي قام بها Llewellyn و Whitemare حول أزيد Strontium الاكتشافات السابقة والمذكورة أعلاه .

والمسافة بين ذرات النتروجين هي 1.12 Å وبين الذرات الأبعد للنتروجين في كلتا مجموعتي N_3 وذرة Strontium هي 2.63 و 2.77 Å .

وقد وجد Knaggs أنه في حالة ثلاثي أزيد سيانوريك تكون المسافة بين زوج ذرتي النتروجين ليست نفسها إذ تبلغ 1.26 و 1.11 Å ، كما أن فحوص ودراسات طيف راهمان لمحاليل أزيد الصوديوم قد أكدت أن البنية والتركيب السلسلي لحمض هيدرازويك لـ Langseth ، Nielsen و Sorensen ويتم التوصل لنفس النتيجة من بحوث ودراسات الطيف الامتصاصي في الأشعة تحت الحمراء لـ Herzberg وبالنسبة للحالة الغازية فإن المسافة ما بين الذرات والزوايا :

$$H-N \overset{1.24\,\mathring{A}}{\text{———}} N \overset{1.10\,\mathring{A}}{\text{———}} N \qquad (112^{\circ})$$

قد حددت بواسطة دراسات وأبحاث الطيف الدوراني لـ Eyster والطيف لأمواج دقيقة (من 1 ملم إلى 20 سم) (Anble و Dailey) .

إن بنية وتركيب أزيد الميتيل وهو أبسط مشتق عضوي لحمض هيدرازويك هي :

$$H_3C \overset{1.47\,\mathring{A}}{-} N \underset{1.24\,\mathring{A}}{\text{———}} N \underset{1.10\,\mathring{A}}{\text{———}} N \qquad (135^{\circ})$$

أي أن الانحناء المميز في رابطة التكافؤ يحدث في نهاية مجموعة (نظام) N_3 . بالإضافة إلى أن بنية المجموعة N_3^- قد أوضحها Clusius و Weisser وذلك بمفاعلة فينيل هيدرازين مع حمض النتروز المرقم بالنظير الثقيل (العالي) ^{15}N .

$$C_6H_5NHNH_2 + H^{15}NO_2 \longrightarrow C_6H_5N_2{}^{15}N$$

يتفاعل آزيد الفينيل المستحصل عليه مع بروميد فينيل المغنيزيوم لتعطي ثاني آزو أمينو البنزين والذي بدوره ينغلق ويتجزأ إلى الأنيلين والأمونيا ، وقد أثبت لتحديد المحتوى للنظير في منتجات التفاعل أن الصيغة الخطية التي تلائم هي تلك التي يكون فيها النتروجين العالي هو النظير ^{15}N :

$$C_6H_5\overset{-}{N}=\overset{+}{N}={}^{15}\overset{-}{N} + C_6H_5MgBr \longrightarrow \tfrac{1}{2}C_6H_5N=N-{}^{15}NHC_6H_5 +$$

$$\tfrac{1}{2}C_6H_5NH-N={}^{15}NC_6H_5$$

إن اختزال كلا المركبين سوف يعطي (1) مول من الأنيلين المرَقْم (والرَقْم هو مزج المادة بجزيئات نظائرية إشعاعية) .

$(C_6H_5{}^{15}N\,H_2)$ ومول واحد من الأمونيا العادية وهذا يتوافق ويتطابق مع نتائج الاختبار والتجربة وبعيداً عن المركب (I) تتشكل كمية تافهة من المنتج (II) والذي يشغل فيه النتروجين الثقيل (العالي) موقعاً مختلفاً لـ $C_6H_5\text{-}N={}^{15}N=N$ وعلى أساس ملاحظاتهم ، قدم العلماء آلية التفاعل التالية: من أجل تشكل فينيل الآزيد :

$$C_6H_5NHNH_2 \xrightarrow{H^{15}NO_2} \begin{cases} C_6H_5N({}^{15}NO)-NH_2 \longrightarrow C_6H_5N={}^{15}N=N \\ C_6H_5NH-NH-{}^{15}NO_2 \longrightarrow C_6H_5N=N={}^{15}N \end{cases}$$

إن كان لمجموعة N_3 بنية حلقية ، فإن تكافؤ ذرات النتروجين (2) و (3)

$$-\underset{(1)}{N}\begin{matrix} \diagup N\,(2) \\ \| \\ \diagdown N\,(3) \end{matrix}$$

سوف يشتمل على إضافة برميد فينيل مغنزيوم في موقع (2) و (3) وبنفس الاحتمالية والإمكانية . إن منتجات الإضافة سوف تكون ديأزو أمينو البنزين المرَقْم التالية :

$$\tfrac{1}{4}C_6H_5N=N-\overset{\star}{N}HC_6H_5+\tfrac{1}{4}C_6H_5NH-N=\overset{\star}{N}C_6H_5$$
$$+$$
$$\tfrac{1}{4}C_6H_5N=\overset{\star}{N}-NHC_6H_5+\tfrac{1}{4}C_6H_5NH-\overset{\star}{N}=NC_6H_5$$

كما أن اختزال هذه المركبات سوف يعطي 0.5 مول من الأنيلين المرَقْم و1.5 مول من الأنيلين العادي ، 0.5 مول من الأمونيا المرَقْم و 0.5 مول من الأمونيا العادية والذي يكون متعارضاً مع النتائج الإختبارية المستحصل عليها فعلياً .

التحليل السيكتروغرافي لمشتقات حمض هيدرازويك :

الطيف الإلكتروني : إن المجموعة N_3 هي Chromophore وقد تصنف كـ Chromophore برابطتين مضاعفتين متراكمتين (Braude)

$$N=N\Longrightarrow N$$

وتتميز هذه Chromophore بعصابات امتصاص ذات كثافة منخفضة ، كما أن أزيد الأثيل وحمض أزيدو أستيل N_3CH_2COOH قد تخدم كأمثلة عن المركبات التي ترتبط فيها N_3 بالبقايا العضوية بواسطة رابطة إسهامية . وفي المحلول الكحولي تظهر العصابات والروابط التالية :

285 mμ من المركب ذو الكثافة المنخفضة جداً (E = ca . 20)

220 mμ من المركب ذو الكثافة الأعلى (E = ca . 150)

Sheinker ، Mohler ، Braum و W.Khn ، V.Henri

وقد وجد Sheinker و Syrkin الاختلاف بين الطيف الامتصاصي للأيون $N3^{\ominus}$ في الأزيد غير العضوي والأزيد العضوي (الأملاح) . وتوصلوا إلى نتيجة مفادها أن انتقال أيون الأزيد إلى الأزيد المرتبط بمجموعة الأكيل بواسطة رابطة مكافئة يشتمل على تغير في تناسق المجموعة N_3 وذلك بسبب التغير في طول الروابط N−N .

وبالنسبة لـ Jacobs و Tompkins فإن أزيد الصوديوم في الطيف الانعكاسي وكذلك أزيد الباريوم يعطي رابطة بحد أعظمي في الجوار تبلغ 240mμ و 202mμ . وقد وجد Evans و Yoffe أن القيمة 240 m μ هي من أجل أزيد البوتاسيوم . وتوصل Tompkins و Young إلى أن أزيد البوتاسيوم يعطي روابط امتصاصية جديدة عند التعرض لإشعاع فوق البنفسجية وفي درجات حرارة منخفضة (− 196 ْ م) . وبالنسبة لأنواع أخرى من الآزيد (بالحالة الصلبة) وجدت الروابط التالية في الطيف الانعكاسي :

TABLE 26

Azide	Bands max.	Temperature	Author
TlN_3	275 mμ	room temperature	Evans, Yoffe [23]
	320 mμ	room temperature	Evans, Yoffe [23]
	425 mμ	room temperature	Evans, Yoffe [23]
AgN_3	359 mμ	−175°C	McLaren, Rogers [25]
$Hg_2(N_3)_2$	390 mμ	room temperature	Deb, Yoffe [26]
$Pb(N_3)_2$	400 mμ	room temperature	McLaren [27]

الطيف تحت الأحمر : قام العديد من العلماء بفحص طيف حمض هيدرازويك وقد وجد Eyster الرابطتين التاليتين :

2141 سم−1 اهتزازات ممتدة غير متماثلة .

1269 سم−1 اهتزازات ممتدة متماثلة ومتناسقة .

ويبرز كل من Dows و Pimented الجدول التالي من أجل ترددات بطول 2141 سم−1 و 1351 سم−1 , وبالنسبة لعدد من الآزيد الأليفاتية والعطرية وجد

Lieber الأرقام 2114 و 2083 سم$^{-1}$ من أجل الاهتزازات غير المتماثلة و 1297 – 1256 سم$^{-1}$ من أجل الاهتزازات المتماثلة.

TABLE 27

Approximate description	Frequency, cm^{-1}	
	HN_3	DN_3
H—N stretching	3336	2480
N—N—N asymmetric stretching	2140	2141
N—N—N symmetric stretching	1274	1183
H—N—N bending	1150	955
N—N—N bending	672	638
N—N—N bending	522	498

ومن بين أكثر الدراسات والبحوث شمولاً حول الطيف تحت الحمراء وطيف راهمان للآزيد المعدني قدمها Gray و Waddington ، وقد درس طيف راهمان للأزيد Kahovec واتباعه Koflrausch و Wagner و Sheinker و Syrkin . إن نتائج دراسات وبحوث Gray و Waddington مجدولة أدناه كما هو موضح في الجدول 28 .

TABLE 28

FUNDAMENTAL VIBRATION FREQUENCIES OF N_3 ION (GRAY AND WADDINGTON [34])

Salt	Frequencies, cm^{-1}			
	Raman		Infra-red	
LiN_3	1369	1277	2092	635
NaN_3	1358	1267	2128	639
KN_3	1344	1273	2041	645
RbN_3	1339	1271	2024	642
CsN_3	1329	1267	2062	635
$Ca(N_3)_2$	1380.5	1267	2114	638
$Sr(N_3)_2$	1373	1273	2096	635
$Ba(N_3)_2$	1354	1278	2123	650
			2083	637
NH_4N_3	1345	—	2041	661
				650

إن الطيف ما تحت الأحمر لأزيدات المعدن الثقيل والتي تعتبر الأكثر أهمية وذلك بسبب ميزاتها الانفجارية قد درس من قبل Garner و Gomn ،

lecomte وطيف راهمان قد درس من قبل Kohlrausch و Wagner ومن قبل Yoffe أما من النتائج فهي معطاة في الجدول (29) .

TABLE 29

Salt	Frequencies, cm^{-1}				Author
	Raman		Infra-red		
TlN_3			1941	636	Lecomte *et al.* [38]
AgN_3			2173	644	Lecomte *et al.* [38]
				680	Lecomte *et al.* [38]
CuN_3	1337		2110	615	Deb and Yoffe [26]
		1268		642	Lecomte *et al.* [38]
$Hg_2(N_3)_2$	1300		2080	1322, 1273, 647, 592	Deb and Yoffe [26]
$Hg(N_3)_2$	1313		2070	675, 644, 642, 584	Deb and Yoffe [26]
$Pb(N_3)_2$	1352			630	Lecomte *et al.* [38]
	1350	1254	2006	628	Kohlrausch et al. [35, 36]
			2080		Garner and Gomm [37]
	1352		2040		

وبتلخيص بيانات ومعطيات الطيف ما تحت الأحمر وطيف راهمان للعديد من العلماء ، يعطي Bellamy الترددات التالية :

من أجل الاهتزازات غير المتماثلة 2160 – 2120 سم−1

من أجل الاهتزازات المتماثلة 1340 – 1180 سم−1

إن أولى هذه الروابط تكون مشابهة لرابطة (حزمة) مجموعة ديازو لمجموعة C=N في إيزو سيانات والمركبات الأخرى .

إن حمض هيدرازويك يعتبر حمضاً ضعيفاً مثل حمض hgog وقد سجل Mendeleyr ميزاته الحمضية كما أنه يتفاعل مع الزنك ، الحديد ، المغنزيوم والألمنيوم ليشكل آزيدات مع انبعاث الهيدروجين (Curtins و Rissom 41) Curtius و Darapsky . كذلك يتم إنتاج وتقديم كمية صغيرة من الأمونيا وذلك بسبب اختزال حمض هيدرازويك . وبالنسبة لـ Sofianopoulous فإن غبار الألمنيوم المسخن يتفاعل مع HN_3 ليشكل نتريد الألمنيوم :

$$6AL + 2HN_3 \longrightarrow 6ALN + H_2$$

كذلك يتفاعل حمض هيدرازويك مع النحاس ، الفضة والزئبق ولكن بطريقة مختلفة ، كما أنه يشكل آزيدات بدون خسارة الهيدروجين وكمية لا بأس بها من حمض هيدرازويك يتم اختزالها إلى أمونيا والنتروجين الحر ، كما أن التفاعل النحاسي يستدعي مفعول وتأثير حمض النتريك على هذا المعدن .

$$Cu + 3HN_3 \longrightarrow Cu(N_3)_2 + N_2 + NH_3 \qquad (3)$$

$$[3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu (NO_3)_3 + 2NO + 4H_2O]$$

إن حمض هيدرازويك مثل حمض النتريك يؤكسد سلفايد الهيدروجين ليشكل الكبريت .

$$HN_3 + H_2S \longrightarrow S + N_2 + NH_3 \qquad (4)$$

$$[2HNO_3 + H_2S \longrightarrow 3S + 2NO + 4H_2O]$$

وعندما يمزج مع حمض هيدروكلوريك يشكل محلولاً مشابهاً لمحلول حمض نتروهيدروكلوريك في ميزاته وقادراً على إذابة المعادن النبيلة مثل البلاتينيوم :

$$Pt + 2NN_3 + 4NHCl \longrightarrow Pt Cl_4 + 2N_2 + 2NH_3 \qquad (5)$$

$$[3Pt + 4HNO_3 + 12HCl \longrightarrow 3Pt Cl_4 + 4NO + 8H_2O]$$

يتفاعل حمض هيدرازويك مع برمنغنات البوتاسيوم وكلاهما يختزل الأخر لينبعث مزيجاً من النتروجين والأوكسجين ، كما يؤكسد حمض النتروز حمض هيدرازويك مع انبعاث النتروجين .

يعطي حمض هيدرازويك وأملاحه لوناً أحمراً غامقاً مع كلور الحديد مشابهاً للون كلور الحديد مع حمض ثيوسيانيك . يتلاشى هذا اللون تحت تأثير حمض هيدروكلوريك .

ينفجر حمض هيدرازويك السائل عند التسخين إلى الدرجة 100 ْ م في أنبوب (Dennis و Isham) وحسب رأي R . Meyer و Schumacher قد يحدث الانفجار إما عند التبريد السريع ، وعند ترشيح الحمض السائل تحت الضغط أو بواسطة إمرار أوكسجين مضغوط إلى وعاء حاوي على حمض

هيدرازويك السائل. كما درس وفحص هؤلاء العلماء تفكك حمض هيدرازويك الغازي عند درجات حرارة تتراوح ما بين 306 – 330˚م تحت ضغوط تتراوح ما بين 30 و 200 ملم زئبقي ، يستمر التفكك بشكل كمي حسب المعادلة :

$$3HN_3 \longrightarrow NH_3 + 4N_2$$

يكون التفاعل أحادي الجزئيات ، ويبلغ أمد الانتصاف في الدرجة 330˚م حوالي 12دقيقة ، وفي المحلول المخفف المائي يكون حمض هيدرازويك مستقراً ولايكون عرضة للتفكك حتى عندما يُغلى لفترة طويلة (Curtius) إلا أن نسبة 17 ٪ من المحلول المائي من أزيد الهيدروجين يمكن أن تنفجر .

يكون حمض هيدرازويك الغازي عرضة للتفكك غير الانفجاري في درجة حرارة تزيد عن 250 ْ م ، وفي الدرجة 33˚م يكون أمد الانتصاف 12 دقيقة .

يتفكك حمض هيدرازويك بواسطة الإشعاع فوق البنفسجي. وعلى كل يستمر التفكك بشكل تدريجي مع تشكل الجذور الحرة (Beckman و Dickinson) .

$$HN_3 + HN \longrightarrow HN + N_2$$

$$HN + HN_3 \longrightarrow H_2 + 2N_2$$

$$HN + HN_3 \longrightarrow H_2 N_2 + N_2$$

$$H_2N_2 + HN_3 \longrightarrow NH_3 + 2N_2$$

وبالنسبة لـ Stewart فإن حمض هيدرازويك يتفكك تحت تأثير النتروجين الفعال ليشكل الجذر NH .

تم تكريس العديد من الدراسات والبحوث للتفكك الحراري لحمض هيدرازويك أو للتفكك الذي يقدمه التفريغ الكهربائي وهكذا فقد أكد Rice و Freamo أن تفككه الحراري في الدرجة 77 ْ K يؤدي إلى تشكل راسب ذو لون أزرق . وعند درجة حرارة أعلى وهي الدرجة 148 ْ K يتغير لونه مشكلاً مادة بيضاء والتي تُعرف بآزيد الأمونيوم ، وقد افترضوا أن اللون الأزرق يكون سببه وجود الجذر imino الحر NH .

تابع كل من Mador و Williaws و Dows و Pimentel و Whitte الدراسات والأبحاث حول هذا الموضوع ، وحسب رأي الأول تحتوي المادة الزرقاء على الجذور NH و NH2 بينما يعتقد الأخيران أن الجذور NH و $(NH)_X$ تكون موجودة ، كما أثبت التحليل السبكتروغرافي الذي أجراه Pannetier و Gaydon على وجود الجذر NH المثار إلكترونياً .

وباستخدام طريقة Norrish وهي طريقة التحلل بالضوء الومضي تفحص Thrush تفكك أزيد الهيدروجين بوجود زيادة من الغاز الخامل ، كما تمت ملاحظة الطيف الامتصاصي المميز للجذور NH و NH_2 ولذلك فقد اقترح منهجاً بديلاً لتفكك حمض هيدرازويك مختلفاً عن المنهج الذي اقترحه Beckmann و Dickinson (56) .

$$HN_3 + HN \longrightarrow HN + N_2$$

$$HN + HN_3 \longrightarrow NH_2 + N_3$$

$$NH_2 + HN_3 \longrightarrow NH_3 + N_3$$

$$2N_3 \longrightarrow 3N_2$$

كذلك لاحظ وجود عصابة (رابطة) امتصاصية عند 2700 Å والتي تُعزى للجذر N_3 ، وحسب رأي Gray و Waddington فإن الخطوة المبدئية في تفكك HN_3 تكون معتدلة حرارياً .

$$NH_3 \longrightarrow NH + N_2 ,\ AH \cong 5\ K\ cal / mole$$

كذلك قام Becker و Pimentel و anthiel's بدراسات هامة حول أن التحلل بالضوء لحمض هيدازويك الصلب يؤدي إلى افتراض يقضي بأن الجذور NH و NH_2 و N_3 تتشكل خلال التفكك . كذلك درس Framklin و Herron و Braelt و Dibeler تفكك حمض هيدرازويك تحت ضغط منخفض ، وذلك عند الاشتعال بواسطة Tesla discharges تشتمل منتجات التفكك على

الهيدروجين ، النتروجين ، الأمونيا وحمض هيدرازويك غير المتفكك وقد استحصل على نتائج مشابهة كل من Foner و Hudson .

كما أن إشعاع محلول مائي من HN3 يؤدي إلى تشكل أمين هيدروكسيل حسب التفاعل التالي :

$$HN_3 + H_2O \longrightarrow NH_2OH + N_2 \quad (\text{Glen})$$

وبالنسبة لـ Alekseyev فإن انفجار مزيج من HN3 والهدروجين يعطي أزيد الأمونيا والمركب المتوسط $N_2H_5N_3$.

إن أملاح حمض هيدرازويك ، الآزيدات لها قابليات زوبانية مشابهة لذوبانية الكلوريدات المرافقة ، يذوب أزيد الصوديوم في الفضة ولا يذوب آزيد الفضة في الماء أو في حمض النتريك ولكنه يذوب بسهولة في محلول مائي من الأمونيا .

إن آزيد الرصاص مثل كلوريد الرصاص يكون ذواباً بشكل ضئيل في الماء البارد ولكنه اكثر ذوبانية في الماء الساخن ، كذلك يعتبر ذوباً في أسيتات الأمونيا .

هناك طريقتين لتحضير حمض هيدرازويك أو أملاحه ، واحدة منهما مشتقة من عدد من الدراسات والأبحاث التي قدمها Curtius وهي ترتكز على مفعول وتأثير حمض النتروز على هيدرازين :

$$(6) \quad NH_2 - NH_2 + HONO \longrightarrow HN_3 + 2H_2O$$

كما تفكك زيادة من حمض النتروز حمض هيدرازويك حسب الموازنة التالية :

Seel و Schwaebel و G.Stedman

$$HN_3 + HONO \longrightarrow N_2 + N_2O + H_2O$$

يكون التفاعل كمياً ويستخدم عملياً من اجل تدمير وتخريب الآزيدات المتبقية والمهملة .

إن التفاعل (6) منسب وبشكل خاص كي يستخدم في تحضير المشتقات العضوية لحمض هيدرازويك من المشتقات المرافقة لهيدرازين ، وقد تستخدم

استيرات النتروز بدلاً من الحمض مثل : نتريت الأيثيل بوجود هيدروكسيد الصوديوم :

$$NH_2-NH_2 + C_2H_5ONO + NaOH \longrightarrow NaN_3 + C_2H_5OH + 2H_2O$$

غالباً ما تفضل هذه الطريقة على التفاعل رقم (6) وذلك لأن ملح الصوديوم يتشكل بدلاً من حمض هيدرزويك العالي السميّة والطيّار .

والطريقة الأخرى الأكثر استخداماً هي طريقة Wilsicenus وهي تعتمد على تأثير أكسيد النتروز على أميد الصوديوم ويحدث التفاعل حسب التالي :

$$2NH_3 + 2Na \xrightarrow{300^\circ م} 2NaNH_2 + H_2 \qquad (8)$$

$$NaNH_2 + N_2O \xrightarrow{190-230^\circ م} NaN_3 + H_2O \qquad (9\ a)$$

$$NaNH_2 + H_2O \longrightarrow NaOH + NH_3 \qquad (9\ b)$$

تحدث التفاعلات (9 a) أو (9 b) كما يلي : يتفاعل أولاً أكسيد النتروز مع أميد الصوديوم المصهور ليشكل آزيد الصوديوم وبخار الماء ، بعد ذلك يتفاعل الأخير مع جزيء آخر من آزيد الصوديوم ممياً إياه مع تشكل هيدروكسيد الصوديوم والأمونيوم (9 b) .

إن آلية التفاعل (9 a) قد درست بواسطة تقنية isotope وباستخدام أكسيد النتروز المرقم بـ ^{15}N (أي المميز بجزئيات نظائرية) . (Clusius) .

$$2NaNH_2 + O^{15}NN \longrightarrow NaOH + NH_3 + Na^{15}NNN \;/\; NaN^{15}NN$$

ويمكن تلخيص منهج التفاعلات بواسطة الموازنات :

(22 %)

(78 %)

ومن بين التفاعلات الأخرى المؤدية إلى تشكل وإنتاج حمض هيدرازويك يمكن ذلك التالي لأسباب افتراضية ونظرية :

إن تشكل حمض هيدرازويك ومشتقاته مع الأمونيا من مركبات ديأزو وتحت تأثير هيدرازين أو مشتقاته قد تم شرحه وإيضاحه من قبل Thiele . وفي مرحلة متوسطة يتشكل ديأزو هيدرازين مثل : C6H5N2 NHNH2 والذي يخضع بعدئذ للتفكك حسب التفاعلين المتوازنين التاليين :

$$C_6H_5N_2NHNH_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + NH_3 \quad \searrow C_6H_5N_3 + NH_3 \qquad (10)$$

وقد يتشكل حمض هيدرازويك من هيدرازين تحت تأثير العوامل المؤكسدة وقد لاحظ هذا بداية Sabaneyer الذي فاعل هيدرازين مع حمض النتريك .

وبالنسبة لـ Jannasch و Jahh فإن الكلورات تتصرف بشكل مماثل في وسط حمضي بينما وجد كل من Turrentine و Olin أن هيدرازين يمكن أن يتأكسد بواسطة التحلل الكندي إلى حمض هيدرازويك .

ومن جهة أخرى ، وحسب رأي Tanatar فإن عدداً من العوامل المؤكسدة الأخرى مثل حمض الكروم ، البرمنغنات وبيروكسيد الهيدروجين تعطي فقط حمض هيدرازويك وبوجود هيدروكسيل الأمين .

قد يحدث التفاعل حسب الطريقة التالية :

$$N_2H_4 + NH_2OH + 2O \qquad NH_3 + 3H_2O \qquad (11)$$

آزيد الرصاص :

الآزيد المعتدل :

بعيداً عن فلمنات الزئبق فإن أزيد الرصاص يعتبر مادة انفجارية أولية أكثر أهمية ويمكن لأزيد الرصاص أن يتواجد على شكل صيغتين متحولتين أو متأصلتين : بحث تكون الصيغة α – معيني مستقيم (ذو ثلاثة محاور متعامدة غير متساوية أو الصيغة β تكون أحادية الميل . (Garner ، Miles و

Comm) . إن التحول والتعديل المستقر البلوري الشكل هو الصيغة α ويحضر بواسطة التحريك السريع لمحلول من آزيد الصوديوم مع محلول من أسيتات الرصاص أو نترات الرصاص . تحضر الصيغة β بواسطة الانتشار البطيء لآزيد الصوديوم ومحاليل نترات الرصاص ، وهذه الصيغة لها ميل واتجاه نحو العودة إلى الصيغة α إما في التوقف عند درجات حرارة عالية ومتصاعدة (ca . 160 ْ م) أو عندما تحفظ بلورات من الصيغة β في الماء الحاوي على بلورة من الصيغة α (Azároff) أو عند التماس مع محلول ملح الرصاص (Miles) . ونورد فيما يلي في الجدول التالي مميزات كلا الصيغتين وذلك كما بينهما كل من Gray و Waddington مع أرقام جديدة حول الكثافة :

TABLE 30

Species	Density	Unit cell size			No. of molecules in unit cell	Heat of formation $-\Delta H_f$ kcal/mole
		a	*b*	*c*		
orthorhombic	4.71	6.628	11.312	16.256	12	115.5
monoclinic	4.93	5.090	8.844	17.508	8	115.8

إن الكثافة الظاهرية للصيغة α هي 1.2 والرأي المبكر الذي كان سائداً هو أن الصيغة β تكون أكثر حساسية للارتطام يبدو غير صحيحاً وهذه المشكلة سوف نناقشها بالتفصيل في الفقرة التي تتحدث عن الميزات الانفجارية لآزيد الرصاص . إن آزيد الرصاص يكون غير ذواب في محلول مائي من الأمونيا ، ويسبب حمض الخل تفككه ولكنه يكون ذواب في الماء ومحاليل مركزة من نترات الصوديوم ، خلات الصوديوم أو خلات الأمونيوم . وهناك اختلافات كبيرة في الذوبانية وذلك بالاعتماد على درجة الحرارة . ويقدم Solonina الأرقام التالية حول ذوبانية آزيد الرصاص :

في 100مل من الماء	في الدرجة ˚18م	0.023 غ
	في الدرجة ˚70م	0.090 غ
في 100مل من محلول مركز	في الدرجة ˚18م	0.125 غ
من $NaNO_3$	في الدرجة ˚80م	0.487 غ
في 100مل من محلول مركز	في الدرجة ˚18م	1.542 غ
من CH_3COONa	في الدرجة˚80م	2.020 غ

وبسبب الاختلافات في ذوبانيته على البارد وعلى الساخن قد يتبلور آزيد الرصاص من الماء أو من المحاليل المذكورة أعلاه . وضمن هذه الشروط والظروف يستحصل على البلورات على شكل ابر طويلة وعديمة اللون ، ويؤكد Majrich أن آزيد الرصاص يذوب في إيثانول أمين ولكنه غير عملي كي يرسب صيغة نقية ملائمة من أجل الاستخدام التجاري بواسطة تخفيف هذا المحلول .

وبالنسبة لـ Wöhler و Krupko فإن إعادة بلورة آزيد الرصاص من الماء أو من محاليل مائية لايكون خالياً من الخطورة وذلك لأن الملح غالباً ما ينفجر خلال التبلور ، ولهذا السبب فإن آزيد الرصاص لا يتبلور عملياً ، وهذه الظاهرة سوف نناقشها لاحقاً .

وتبلغ الحرارة النوعية لآزيد الرصاص كما يذكر Yuill :

في الدرجة 100 ْ م 0.100 كالوري / غ .

في الدرجة 200 ْ م 0.117 كالوري / غ .

في الدرجة 250 ْ م 0.116 كالوري / غ .

كذلك حدد Mclaren الموصلية الحرارية للكريات المضغوطة من الآزيدات وحصل على القيمة : (4×10^{-4}) (وحدات c . g . s) في الدرجة 45 ْ م وتبلغ كثافة الكريات 3.62 غ / سم^3 .

إن قيم القساوة V.D.H للبلورات حسب رأي Yuill هي كالتالي :

من أجل آزيد الرصاص – α 114 كغ / ملم^2 عند قدرة تحميلية 50 غ .

103 كغ / ملم^2 عند قدرة تحميلية 20 غ .

من أجل أزيد الرصاص – β 65 كغ / ملم^2 عند قدرة تحميلية 5 غ .

وقد أعطى Todd و Parry أرقاماً خاصة بالصيغة – α والتي تبرهن على أن أزيد الرصاص يكون أقسى من فلمينات الزئبق .

يكون آزيد الرصاص مثل حمض هيدرازويك عرضة للخضوع لتفاعلات الأكسدة والإرجاع ويتفكك بشكل جزئي بواسطة الأكسجين الجوي ليشكل حمض هيدرازويك الحر ، النتروجين و الأمونيا . يتعزز هذا التفاعل بواسطة وجود ثاني أكسيد الكربون في الهواء ، وعندما يغلي في الماء يخضع آزيد الرصاص لتفكك بطيء مع انبعاث حمض هيدرازويك .

يتفكك آزيد الرصاص بشكل كامل بواسطة تأثير حمض النتريك المخفف أو حمض الخل والذي يذوب فيه نتريت الصوديوم وتمرر المنتجات إلى المحلول.

قد يستخدم هذا المحلول من أجل تخريب وإفساد نفايات وبقايا أزيد الرصاص وكذلك المخلفات وذلك باستخدام نسبة 15 ٪ من حمض النتريك و 8 ٪ من نتريت الصوديوم .

وفي مستعلق مائي يتأكسد أزيد الرصاص بواسطة Ceric Sulphate ليشكل نتروجين :

$$Pb(N_3)_2 + 2Ce(SO_4)_2 \longrightarrow PbSO_4 + Ce_2(SO_4)_4 + 3N_2$$

قد يستخدم هذا التفاعل من أجل التحديد الكمي للأزيد وقد أظهرت التجربة والخبرة الطويلة في مجال تخزين الكبسولات المليئة بآزيد الرصاص أن هذه المادة تتفاعل مع النحاس أو النحاس الأصفر لتشكل آزيد النحاس والذي يكون حساساً وبشكل عالي للارتطام والاحتكاك ، ولهذا السبب فإن آزيد الرصاص يضغط فقط إلى ألمنيوم و Zinc cases .

وعندما يعرض للضوء يتحول آزيد الرصاص في الحال للون الأصفر وذلك على الجانب والطرف المشع .

تحمي طبقة من المادة المتغيّرة الطبقات الأعمق من تفكك آخر لاحق وهكذا فإن الإشعاع لا يستلزم حدوث تبدلات وتغيرات في الميزات الانفجارية للمادة ، إلا أنه وكما أوضح Wöhler و Krupro فإن آزيد الرصاص إن عُرض للتحريك خلال الإشعاع فإن التفكك قد يستمر وبعمق كبير .

يحدث تفكك بطيء لآزيد الرصاص تحت تأثير الإشعاع فوق البنفسجي وذلك كما أشارت بحوث ودراسات Garner و Maggs و Tomprins ، ولكن إن كان الإشعاع كثيفاً جداً قد يحدث الانفجار وذلك كما أوضح Berchtold و Eggert و Meerkamper .

وفي دراسة أخرى يوضح Eggert أن الكثافة الخفيفة اللازمة لتسبب انفجاراً لآزيد الرصاص هي J 2.0 / سم^2 وذلك عندما تبلغ الطاقة الكهربائية للوميض J 240 ، وأمد الانتصاف للوميض يبلغ 0.8 جزء من الألف من الثانية

وكما أوضحت دراسات عدد من العلماء ، فإن إشعاع آزيد الرصاص (أو أي آزيد آخر) بـ جزئيات α ، أشعة x وأشعة r لا يسبب انفجاراً (Haissinsky و Walden) Gunther ، Lepin ، Andreyev . ويعطي تفككاً بطيئاً لآزيد الرصاص وذلك حسب رأي Kanfman .

كذلك لاحظ Groocock أن آزيد الرصاص المشع بأشعة Y في درجات حرارة مرتفعة يتفكك بسرعة أكبر من الجزء الذي لم يتعرض للإشعاع .

إن الاستقرار الحراري لآزيد الرصاص يكون عالياً حداً . وفي الدرجة 75°م يفقد تقريباً 0.8 ٪ من وزنه خلال الأيام الأربعة الأولى ، وبعد ذلك يشتمل التسخين الإضافي على خسارة تقدر بـ 0.03 – 0.05 ٪ أسبوعياً Wallbaum انظر الرسم في الشكل (30) وعند الدرجة 115°م وفي الظلام لا يخضع لأي تبدلات لمدة 24 ساعة وذلك ما لم تصل درجة الحرارة إلى الدرجة 170°م وذلك عندما

تحدث خسارة ملحوظة ولا بأس بها خلال تلك الفترة ، وفي درجات الحرارة التي تزيد عن 200°م يكون التفاعل سريعاً ويتراوح مابين بضعة ساعات إلى دقائق عدة وذلك بالاعتماد على درجة الحرارة ، وتفقد المادة خواصها وميزاتها الانفجارية ومن جهة أخرى في الضوء ، يمكن ملاحظة التفكك حتى في الدرجة 50 ْ م .

وقد لاحظ كل من Bowden و Singh ومؤخراً Bowden و Mc Auslan عندما استخدموا الميكروسكوب الإلكتروني في انه عند التسخين في درجة حرارة تزيد عن 120°م تتحطم البلورات المنفصلة لآزيد الرصاص (مثل بلورات الكادميوم أو آزيدات الفضة) إلى جزيئات ودقائق ناعمة يبلغ قطرها 10سم$^{-5}$ كما أن تفاعل التفكك يحدث بشكل رئيسي على السطوح المتشكلة حديثاً . وهذا يجعل من الواضح أن التفكك الحراري للآزيدات لا يمكن اعتباره تفاعلاً سطحياً أو مجرد عملية تحدث ضمن بلورات كبيرة فقط ، إن كل الكتلة مشمولة بالأمر ، وذلك بسبب التكسر والتحطم البلوري ، وحسب رأي العديد من العلماء فإن درجة حرارة الاشتعال لآزيد الرصاص يتراوح من 327 إلى 360°م . وعندما تسقط عينة الاختبار على صفيحة معدنية ينشأ انفجار مباشر وعاجل وذلك إن كانت درجة حرارة الصفيحة 380°م أو ما فوق ذلك .

إن درجة حرارة الاشتعال لآزيد الرصاص هي أعلى درجة حرارة اشتعال تم ملاحظتها بالنسبة لأي مادة انفجارية .

وبالنسبة لـ Sudo فإن آزيد الرصاص المحضر بواسطة آزيد الصوديوم على محلول مائي من خلات الرصاص له درجة حرارة اشتعال منخفضة (332 – 336°م) وهي أدنى من تلك المستحصل عليها بواسطة التأثير على محلول من نترات الرصاص (339 – 359 ْ م) .

وحسب رأي Garner و Comm فإن الطاقة التنشيطية للتفكك الحراري لآزيد الرصاص تبلغ حوالي 38.0 كالوري / مول مع افتراض انه يمكن التعبير عن التفاعل بواسطة الموازنة ذات الصيغة $P = k\ t$ وقد قام Evans و Yuill

بتفحص اشتعال آزيد الرصاص Dextrinated بواسطة الضغط الكاظم للحرارة للحواء المحيط به وكذلك قدروا أن مستوى ومعدلاً انفجارياً يقدر بـ 50 ٪ يتوافق مع درجة الحرارة 990 ْ م .

وقد قام Bryan و Noonan بدراسات مشابهة مستخدمين الهليوم وقد رأوا أن الحد الأدنى للقدرة اللازمة لاشتعال آزيدات الرصاص ضمن 3 جزء من الألف من الثانية هي 0.087 كالوري / سم^2 أي أقل من القدرة اللازمة لاشتعال الهلام المفجر والبالغة 0.15 كالوري / سم^2 بينما بالنسبة لـ PETN هي 0.25 كالوري / سم2 وبالنسبة لـ Telryl هي 0.33 كالوري / سم^2 .

ينفجر آزيد الرصاص بمعدل ونسبة عالية تبلغ 4500 م / ثا عند كثافة تقدر بـ 3.8 و 5300 م / ثا عند كثافة 4.6 (Kast و Haid) . وحسب Chemisch Technische Reichsanatalt فإن معدل انفجار آزيد الرصاص عند كثافة 2.75 هو 3620 م / ثا وعند كثافة 3.65 يبلغ 4700 م / ثا .

إن معدل انفجار طبقة رقيقة من آزيد الرصاص (0.1 – 0.5 ملم كثخانة) هو 2100 م / ثا (Bowden و Williams) يكون آزيد الرصاص أكثر حساسية للارتطام من فلمينات الزئبق إلا أن أرقام اختبارات السقوط التي سجلها علماء متعددين تختلف بشكل واسع وكبير ، وبعض هؤلاء العلماء يؤكد أن الاختلاف لا يذكر بين المادتين ، بينما يقول آخرون أنه جدير بالأخذ بعين الاعتبار (فمثلاً : يستلزم الآزيد من 2 – 3 أضعاف ارتفاع السقوط اللازم لتفجير الفلمينات) .

ومن جهة أخرى ن عندما يمزج مع آزيد الرصاص الرملي المسحوق ، فإنه يكون أكثر حساسية من فلمينات الزئبق . وقد برهن على حساسيته العالية للاحتكاك عدد من الحوادث .

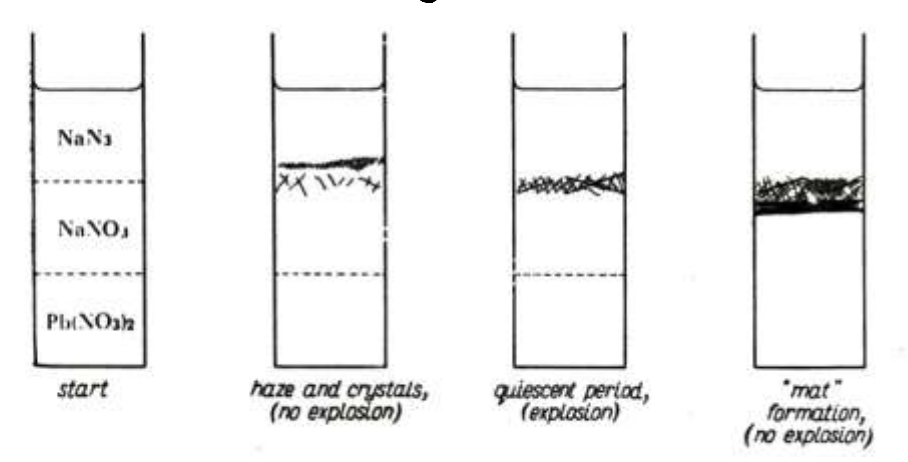
وعلى الرغم من ذلك ، لا ينفجر آزيد الرصاص بالضرورة عندما يحك في هاون خزفي . ومن جهة أخرى ، هناك حالات متعددة معروفة للانفجار التلقائي

لآزيد الرصاص مثل : الانفجار خلال السكب الوزن ، التجفيف وحتى عندما تترك ببساطة متوقفة أو عندما تترك من أجل التبلور .

وقد كان يعتقد سابقاً ، أن الصيغة β تكون عرضة للانفجار عندما تتبلور على شكل إبر طويلة ، وقد لاحظ كل من Hawkes و Winkler بلورات من الصيغة β بطول 3 – 4 ملم والتي لا تنفجر عند تطيرها أو انسحاقها .

وكما ذكر أعلاه ، فقد لاحظ Wohler و Krupko أن آزيد الرصاص قد ينفجر خلال التبلور ويؤكد هذا Miles ويقول بأن الانفجار التلقائي يمكن أن يحدث خلال فترة نمو البلورات لآزيد الرصاص – β ، أي عندما ينتشر كلا المحلولين المشكلين للبلورات ببطء ، وعندما تعزل ، وُجد أن البلورات لم تكن حساسة (وقد وصل طول البعض منها 4 سم) .

وقد حاول Rogers و Harrison تحديد الشروط والظروف التي تحكم هذه الظاهرة ، أي الانفجار خلال فترة نمو آزيد الرصاص β . وقد أجروا تجاربهم واختباراتهم الموضحة بيانياً في الشكل (46) في أنابيب اختبار ، حيث تم تقديم ثلاثة محاليل بجذر بحيث لا تختلط ولا تمتزج .



تتألف الطبقة السفلي من 20 ٪ من نترات الرصاص (2 سم ^{3}) والطبقة الوسطى كانت تتألف من 20 ٪ من نترات الصوديوم (1 سم^3) أما الطبقة العليا

فإنها تتألف من 10 ٪ من آزيد الصوديوم (2 سم^3) تشكلت بللورات من آزيد في طبقة نترات الصوديوم بعد انقضاء $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$ ساعة ، وتبدو وكأنها تبدأ من الجدران وتنتشر باتجاه الداخل وعادة ما يحدث انفجار رئيسي في الجهاز بعد أن تنمو البلورات لمدة 6 – 12 ساعة ، وأحياناً تسبق سلسلة الانفجارات الصغيرة المترافقة بطقطقة الانفجار الرئيسي أو الأساسي .

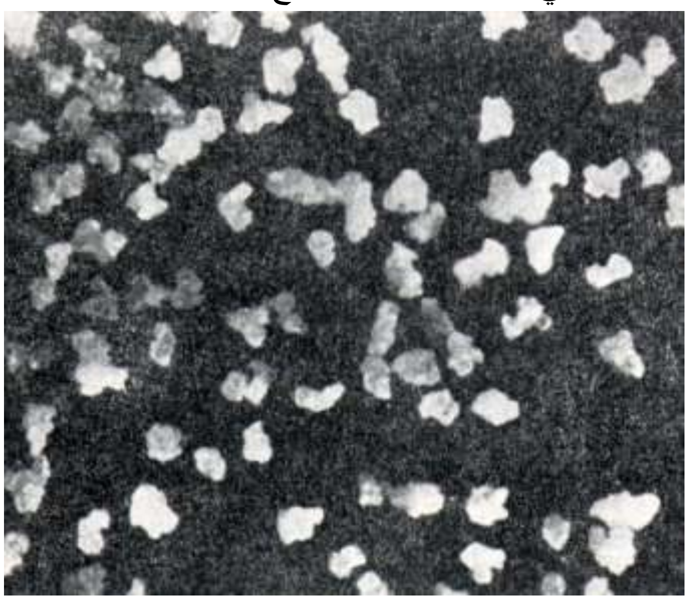
يحدث الانفجار ضمن عدد من الشروط والظروف ، فمثلاً ، إن تم تحضير محلول مؤلف من مزج 5 ٪ من نترات الرصاص (0.3 سم ^{3}) ، 2 ٪ من آزيد الصوديوم (0.3 سم^3) والماء (2 سم^3) فإنه لا يتشكل ناتج ترسيبي في الحال .

تظهر البلورات بعد انقضاء $\frac{1}{2}$ ساعة كما تحدث الانفجارات التلقائية في حالات معينة . في كل التجارب التي أجريت والتي تنفجر فيها البلورات فإن الميزة العامة هي أن التركيز المبدئي والأولي للآزيد في المحلول حول البلورات كان أعلى بقليل قيمة الإشباع ، ولم تلاحظ انفجارات عندما ترسب الآزيد بسرعة وعند استخدام محاليل أكثر قوة . يظهر الارتفاع الصغير في درجة الحرارة المقدر مثلاً بـ 10 ْ م وكأنه يزيد من احتمالية الانفجار .

تحدث كذلك انفجارات تلقائية لآزيد الرصاص خلال التبلور من المحلول المشبع في خلات الأمونيوم . وهناك دراسة مفصلة لهذه الظاهرة قدمها Taylor و A . T .Thomas وإذا ما تم ضبط تركيز المحلول ودرجة الحرارة وشروط التبريد بحذر ، فإنه يمكن لها التنبؤ بالوقت والزمن الذي تحدث عنده الانفجارات التلقائية . مثلاً :

بنسبة 1 ٪ من محلول آزيد الرصاص في 5 ٪ من خلات الأمونيوم يمكن الحلول على الانفجار بعد مرور 40 – 45 دقيقة ، وبنسبة 0.16 ٪ و 0.5 ٪ من محلول آزيد الرصاص يكون الزمن اللازم 225 – 255 دقيقة و 480 دقيقة..

Taylor و Thmas لاحظا أن الانفجارات التلقائية لا تترافق ببلورات كبيرة من آزيد الرصاص والتي تتشكل ، وقاما بترشيح بلورات ضخمة قبل انقضاء



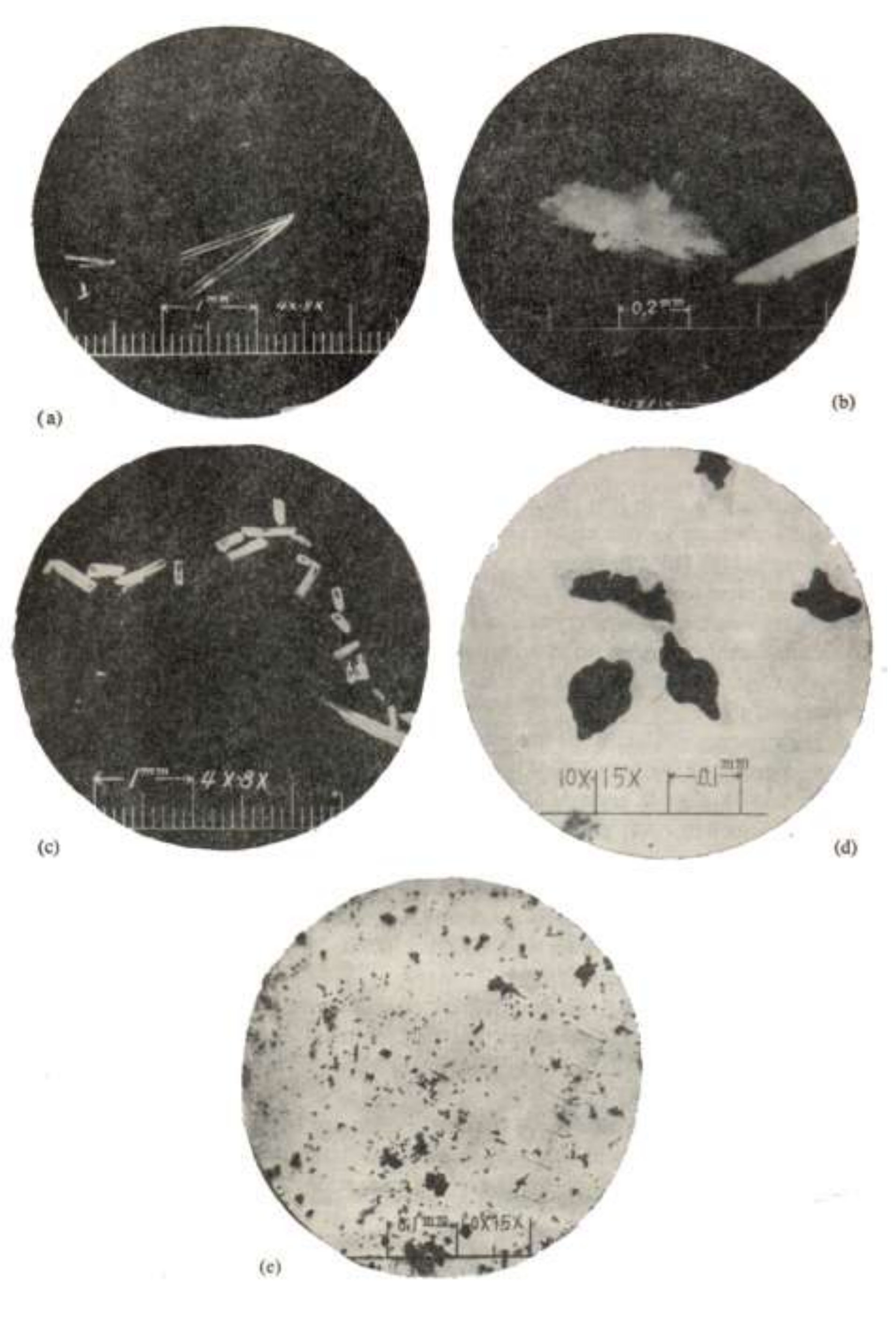
الشكل 47

الزمن المتوقع أو المتنبأ به بنصف ساعة للانفجار وعند انقضاء الزمن المتنبأ به ينفجر السائل الأم بينما تبقى بلورات آزيد الرصاص المرشحة غير منقوصة . وقد وجدوا كذلك أنه عند إضافة كميات صغيرة من الدكسترين ، كحول بولي فينيل أو أية بولميرات أليفة للماء فإنه يمكن منع الانفجار وإيقافه . ومن المعروف أن هذه المركبات قادرة على تغيير العادات البلورية للعديد من المواد بما في ذلك آزيد الرصاص .

وبشكل واضح يترافق الانفجار بمراحل مبكرة جداً من التبلور ، وحسب رأي Kaufman فإن الانفجار التلقائي يمكن أن يحدث كذلك خلال فترة نمو بلورات آزيد الرصاص – α فمثلاً :

يستعان ببلورة بدء التفاعل في محلول مفرط الإشباع من آزيد الرصاص في خلات الأمونيوم مع بلورات من الصيغة α ، تلاحظ انفجارات تلقائية مع آزيد

الزئبق وفي بعض الحالات مع آزيد الكادميوم . وبالنسبة لـ Sudo فإن الانفجار التلقائي يمكن أن يحدث خلال فترة تشكيل آزيد الرصاص



الشكل 48

من آزيد الصوديوم وخلات الرصاص ، وعندما يكون تركيز المحاليل المتفاعلة عالياً بنسبة 10 ٪ أو أكثر من ذلك . عند تصنيع وتحضير آزيد الرصاص ، يجب بذل الجهود لترسيب بلورات صغيرة ومنتظمة بشكل عالي وذات تدفق وجريان حر وبطول لا يزيد عن 0.1 ملم .

كذلك تم تحقيق إنجاز وتقدم ملحوظ في مجال تصنيع وتحضير وكذلك تطبيق آزيد الرصاص وذلك بواسطة إضافة الدكسترين إلى المحلول الذي تم إنتاجه وتقديمه وذلك كما ذكرنا أعلاه .

كما أن وجود الدكسترين في المحلول يفضل ترسب بلورات قصديرية ، متساوية الحجم ومستديرة الشكل ، ويوضح الشكل (47) بلورات من آزيد الرصاص المعالج بالدكسترين ، وفي الشكل (48) توضح بلورات من آزيد الرصاص من أجل المقارنة .

وبالنسبة لـ Sudo فإن الهلام يظهر تأثيراً مشابهاً لتأثير الدكسترين وحسب رأي هذا العالم فإنه عندما يترسب من محلول حاوي على آزيد الرصاص الهلامي ، يكون أقل حساسية للاحتكاك من ذلك المترسب من محاليل بدون مواد غراونية مضافة .

إن آزيد الرصاص الرطب لا تكون أدنى بكثير من حساسية المنتج الجاف ، وحسب رأي Wöhler و Krupko فإن نسبة 30 ٪ من محتوى الماء لا تجعل آزيد الرصاص غير حساس . تفحص كذلك Yuill حساسية آزيد الرصاص للارتطام في درجة حرارة الغرفة وفي الدرجة 190° م وقد وجد بأن نسبة 10 – 15 ٪ من القدرة (الطاقة) تكون لازمة من أجل بدء الانفجار بواسطة الارتطام في درجة حرارة أدنى من درجة حرارة الغرفة . الجدول (31)

إن مساوئ آزيد الرصاص تكمن في الصعوبة التي يشتعل فيها بواسطة اللهب ، ولهذا السبب فإنها عادة ما تمزج بستيفنات الرصاص Lead Styphnate , أي

مادة سهلة الاشتعال أو أن تعطى شحنة من آزيد الرصاص في المفجر (الصاعق) بطبقة من ستيفنات الرصاص .

إن مادة كهذه لا تسهل فقط اشتعال آزيد الرصاص ولكنها تحميه كذلك ضد مفعول وتأثير ثاني أكسيد الكربون ، كذلك يكون من الصعب إشعال آزيد الرصاص بواسطة اللهب الكهربائي (Brown و Kusler Gibson) .

TABLE 31

INITATION OF EXPLOSION OF LEAD AZIDE PELLETS BY IMPACT

Weight of pellets mg	Specific energy cal/g		Energy difference cal/g
	20°C	−190°C	
0.35	119	134	15
0.42	104	117	13
0.51	93	107	14

يمر آزيد الرصاص بسرعة شديدة من مرحلة الاحتراق إلى الانفجار وعندما يستخدم بكميات صغيرة يكون قادراً على بدء الانفجار في مواد انفجارية أخرى وبالتالي فمن الملائم استخدامه في المفجرات والصواعق على الرغم من أنه لا يمكن استخدامه في الكبسولات .

كذلك حدد Wallbaum الشحنات الدنيا لعدد من المواد الانفجارية الأولية الضرورية واللازمة من أجل بدء انفجار شحنة تقدر بـ 0.4 غ من PETN والمصبوبة بشكل حر وسائب أو المضغوطة .

إن النتائج التي توصل إليها مجدولة أدناه .

ولعل من أهم ميزات آزيد الرصاص أنه حتى تحت ضغط عالي يقدر بـ2000 كغ / سم^2 فإنه لا يمكن لها أن (pressed −dead) ، ويعتبر هذا ميزة هامة وعظيمة ، وعملياً يستخدم ضغط يقدر بـ 500 − 600 كغ / سم^2 . يضاف إلى ذلك بيانات ومعطيات خاصة بميزات بدء التفاعل لآزيد الرصاص وذلك بالمقارنة مع مواد انفجارية أولية أخرى كما هي معطاة في الجدول 32 .

تصوير الجدول 32

وحسب رأي Garner فإن آزيد الرصاص يتفكك حسب الطريقة التالية :

$$\frac{1}{2}pb^{+} + N_3^{-} \longrightarrow \frac{1}{2}pb + N_2 + N - 51KCal \quad (12)$$

$$\frac{1}{2}pb^{+} + N_3^{-} \longrightarrow \frac{1}{2}pb + 2N_2 \quad (13)$$

وحسب الموازنة (12) فإن ذرة واحدة من النتروجين تُطرد من الأيون $N3^{-}$ لتشكل جزئين من النتروجين بواسطة التفاعل مع أيون $N3^{-}$ الآخر .

كما أن التفاعل (13) يكون ناشراً للحرارة بشكل عالي ولذا فإن تفكك مجموعة N_3 واحدة قد يشتمل على 2 – 3 مجموعات N_3 المجاورة . وإن تفككت هذه المجموعات بشكل آني فإنه قد ينشأ تفكك الأيونات 22 $N3^{-}$.

وهكذا فإن التحول السريع لآزيد الرصاص إلى الانفجار قد يعزى إلى حقيقة أن تفكك عدد صغير من جزئيات آزيد الرصاص قد تحث وتحرض على الانفجار بعدد كبير بشكل كافي من الأيونات $N3^{-}$ وذلك لتسبب انفجار كامل الكتلة . إن تفكك أملاحاً أخرى من حمض هيدرازويك يتخذ طريقاً ومنهجاً آخراً

الآزيدات القاعدية (الأساسية) :

إن حلمهة آزيد الرصاص بالماء أو محلول من هيدروكسيد الصوديوم يعطي أملاحاً قاعدية وأساسية ، وتتشكل هذه الأملاح كذلك بواسطة معالجة محلول من ملح الرصاص بآزيد الصوديوم + محلول هيدروكسيد الصوديوم .

وقد وجد Feitknecht و Sahli خمسة أملاح أساسية مختلفة كل واحدة منها يتواجد على شكل تعديلات بللورية متعددة وذلك كما أوضح ذلك التحليل بواسطة أشعة x .

I	$Pb(N_3)_2 . PbO$	(3 صيغ تعديل بلورية)
II	$3Pb(N_3)_2 . 5PbO$	(3 صيغ تعديل بلورية)
III	$2Pb(N_3)_2 . 5PbO$	
IV	$2Pb(N_3)_2 . 7PbO$	
V	$Pb(N_3)_2 . nPbO$	

حيث n = تتراوح من 4 إلى 9

تصنيع آزيد الرصاص :

يحضر آزيد الرصاص على مستوى صناعي بواسطة تأثير آزيد الصوديوم على محلول مائي من نترات الصوديوم . وحسب الوصف الذي يتحدث عن التحضير والتصنيع في مصنع Wolfratahauser في ألمانيا فإن التفاعل يضبط في مفاعل مفتوح مصنوع من الستانلس ستيل ومزود بغلاف مسخن بواسطة ماء ساخن ومحراك والذي يرفع بعيداً عن المفاعل (الشكل 49) .

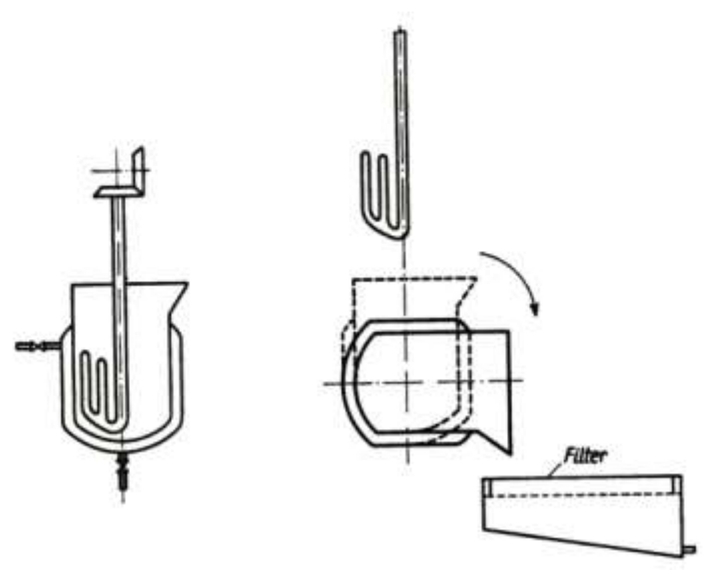
يفرغ المفاعل بواسطة الإمالة لذا يجهز الجزء العلوي منه بـ مِلْوق لتتمكن المحتويات من الانسكاب بسهولة . عن حجم المفاعل يتسع لـ 4.5 كغ من نترات الرصاص على شكل محلول بنسبة 9 – 10 ٪ والتي يمكن استخدامها في كل عجنة .

يصب هذا المحلول في المفاعل ويسخن إلى الدرجة 50 ْ م ويعدّل بواسطة هيدروكسيد الصوديوم إلى درجة PH تقدر بحوالي 4.0 (وذلك بوجود برتقالي الميثيل) ويضاف 150 غ من الدكسترين الممزوج بكمية صغيرة من الماء .

يجب صفق مستعلق أو محول من الدكسترين في الماء قبل الاستخدام من أجل فصل الشوائب الصناعية مثل الرمل . بعد ذلك يضاف 1.5 كغ من آزيد الصوديوم كمحلول مائي بنسبة 2.7 – 3.0 ٪ . يجب أن يكون المحلول قلوياً لـ 50 سم^3 من المحلول يجب أن تتطلب 8 – 10 سم^3 N1.0 H_2SO_4 من أجل التعديل وباستخدام فينول فتالين ككاشف .

وإن كانت القلوية منخفضة جداً ، يجب إضافة كمية محسوبة من NaOH إلى المحلول ، والكمية المذكورة أعلاه من آزيد الصوديوم تصب في داخل المفاعل لمدة (1) ساعة واحدة مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة عند 50 ْ م .

وبعد أن يمزج كلا المحلولين يتوقف التحريك ، ويجب أن يسمح لآزيد الرصاص المنتج بهذه الطريقة أن يستقر وبعد ذلك يصفق السائل الموجود في لأعلى وتنقل المادة الصلبة بواسطة تيار مائي إلى مرشح قماشي مشدود إلى إطار . يغسل الآزيد على مرشح بكمية كبيرة من الماء وبعد ذلك يوضع المرشح المحمل بالآزيد في وعاء باكليت وينقل إلى حجرة التخزين .



الشكل 49

يتم التجفيف والغربلة كما ذكر في الفصل الذي يتحدث عن فلمينات الزئبق ، حيث تجفف كمية 1.2كغ من المادة في وقت معين على الإطار وفي درجة حرارة تصل إلى 65 – 70ْم .

إن تخريب تدمير مخلفات وبقايا الآزيد في المحاليل أو المواد المستعلقة هو مسألة ذات أهمية تقنية وصناعية كبيرة ، ولهذا السبب فإن تفاعل حمض هيدرازويك مع حمض النتروز قد يستخدم في هذه الحالة . ص 168

الطريقة المستمرة لتحضير آزيد الرصاص (حسب طريقة Meissner) :

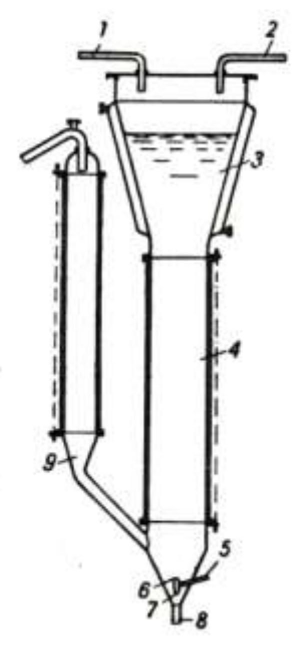
تشتمل هذه الطريقة على تقديم تزويد مستمر من نترات الرصاص محاليل آزيد الصوديوم بنسب متكافئة إلى الجزء العلوي من عمود التفاعل (الشكل 50) والذي يبعد من جزئه السفلي مستعلق من آزيد الرصاص ، حيث يجري مزيج التفاعل باتجاه الأسفل في تيار مستمر إلى الهواء المنفوخ داخلاً .

آزيد الرصاص ذو النقاوة ما تحت 95 ٪ :

الترسب :

يحضر في وعاء إذابة محلول من آزيد الرصاص في ماء مقطر وبعد ذلك يضاف هيدروكسيد الصوديوم المائي . إن كمية هيدروكسيد الصوديوم المستخدمة تعتمد على كمية آزيد الرصاص الواجب إنتاجها والمحلول المنتج بهذه الطريقة ينقل بواسطة مرشح إلى مستقبل موضوع في الأرضية العلوية ، وهنا يسخن إلى حد درجة التفاعل (وحسب بعض المعلومات الواردة فإن درجة الحرارة المثلى هي 36 ∓ 1 ْم إذ أن درجة الحرارة العالية جداً قد تسبب ترسب بلورات صغيرة وغير منتظمة) ، وفي وعاء إذابة آخر يحضر محلول من نترات الفضة في الماء المقطر . يرشح المحلول وينقل إلى المستقبل ، كذلك تضاف كمية ملائمة من الدكسترين المذاب في الماء ويسخن المحول إلى حد درجة التفاعل ، وقبل أن يبدأ تفاعل الترسب يجب ملئ عمود الترسيب بالماء المقطر الساخن عند درجة الحرارة

المرغوب بها ، كما يجب تشغيل الاهتزاز الهوائي بعد ذلك ، تفتح مقاييس التدفق من أجل تغذية و تلقيم محلول نترات الرصاص ومحاليل آزيد الصوديوم على التتالي .

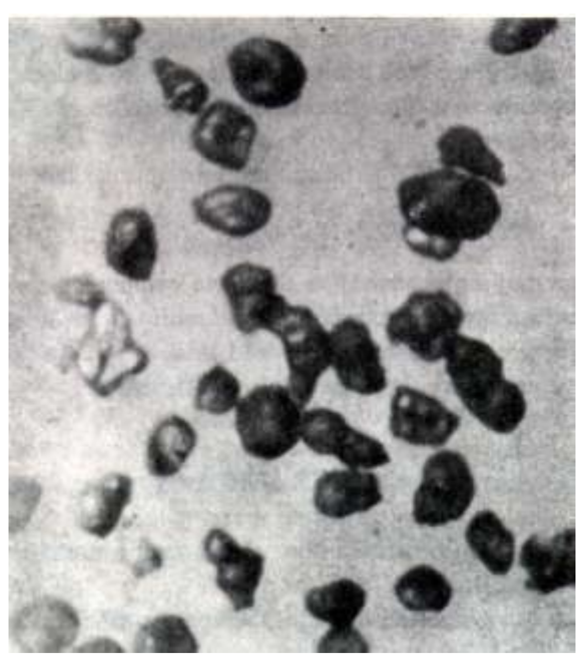


الشكل 50

بعد مرور بضع دقائق ، يعدل مشبك (لاقط) خرطوم التصريف بطريقة ما يبقى فيها مستوى السائل في عمود الترسيب عند نفس الارتفاع أي أن كمية السائل الأم المفرغ مع البلورات يساوي كمية المحاليل الداخلة ، ويفرغ السائل من العمود ويتجه بعدها إلى مرشح خوائي ، وعندما يكون كافياً يجمع آزيد الرصاص على واحد من مرشحات الامتصاص حيث يفرغ السائل من العمود إلى مرشح خوائي ثاني ، بعدها يغسل آزيد الرصاص بالماء المقطر حتى لا يصبح قلوياً .

وحالما يتم جمع كمية كافية من آزيدات الرصاص على المرشح الامتصاصي الثاني ، يفرغ السائل من العمود ويوجه ثانية نحو مرشح الامتصاص الأول . وفي كل مرة ، يتجمع آزيد الرصاص على المرشح يغسل حتى تتوضح قلويته . تم

فحص البنية البلورية لآزيد الرصاص كبلورات كروية (الشكل 51) . توجه السائل الأم وماء الغسل الممتص من المرشحات الخوائية إلى وعاء التخريب .



الشكل 51

التنظيف والتخريب :

بعد أن اكتمل الترسيب ، يجب غسل عمود الترسيب ومرشحات الامتصاص بشكل كامل بواسطة الماء ، ومن أجل التنظيف ، يملأ عمود الترسيب بالماء ويضاف حمض النتريك ونتريت الصوديوم ويُشغّل الاهتزاز الهوائي لمدة نصف ساعة ، بعد ذلك تفرغ المحتويات ويشطف العمود ثانية بالماء لإزالة الحمض .

يحمل السائل الأم ومياه الغسيل الناتجة عن الترسب والغسل بعض آزيد الرصاص ، وبعد أن يجمع السائل الأم ومياه الغسل في حوض ، حيث يضاف حمض النتريك ونتريت الصوديوم ، يحرك السائل لمدة نصف ساعة ، وبعد أن

يخرب آزيد الرصاص ، تفرغ بقايا مياه الحمض والتي لم تعد انفجارية في بالوعة أو شبكة المجارير .

التجفيف والغربلة :

يبعد آزيد الرصاص المغسول عن المرشحات بينما لا يزال رطباً ويحمل في سطل أو قادوس إلى حجرة تجفيف منفصلة ، وهناك يوضع على شكل طبقة رقيقة على صينيات مغطاة بمطاط موصل . ويتم تأمين الهواء الدافئ من أجل التجفيف من غرفة منفصلة ومستقلة .

بعد انتهاء عملية التجفيف ، يسمح للهواء البارد ولفترة قصيرة بالدخول إلى غرفة التجفيف لتبريد آزيد الرصاص إلى حد درجة الحرارة المحيطة والوصول بدرجة الحرارة إلى حد درجة حرارة الغرفة السائدة ، وبالتالي ينتقل آزيد الرصاص إلى صناديق التوليف والتركيب الموضوعة خلف جدار محمي .

تحدث الغربلة في بناء منفصل وفوق غربال اهتزازي خاص . تصب المادة الانفجارية من صناديق التركيب والجمع إلى قمع غربالي في مكان آمن وخلف جدار محمي ومصان . يجمع آزيد الرصاص المغربل في صندوق تجميع فارغ موضوع في الأسفل .

آزيد الرصاص ذو درجة نقاوة تزيد عن 95٪ :

قد يتم إنتاج آزيد الرصاص النقي بنفس المعدات والتجهيزات ولكن بدلاً من نترات الرصاص والدكسترين يستخدم خلات الرصاص ، وتكون درجة حرارة الترسب أدنى مما هي عليه في تحضير آزيد الرصاص ذو الدرجة (الصيغة الصناعية والذي له درجة نقاوة تقل عن 95 ٪) وكل العمليات الأخرى تتم كما ذكرنا سابقاً وبدون تغيير .

آزيد الفضة :

يكون آزيد الفضة مسترطباً بشكل طفيف وفي درجة حرارة الغرفة وفي الجو الرطب فإنه يلتقط تقريباً نسبة 2٪ من الماء . يكون آزيد الفضة بادئ عنيف جداً ويكون فعالاً ومؤثراً مثل آزيد الرصاص (انظر الجدول 32) .

أوضحت دراسات Wischin وأبحاث Garner و Maggs أن النويات المعدنية تتشكل خلال التفكك الحراري البطيء لآزيد الفضة ، تتم الأبحاث بواسطة الميكروسكوب البصري .

وقد أكد Sawkill مؤخراً هذه الملاحظة باستخدام ميكروسكوب إلكتروني ووجد أن الفضة تنبعث كنتيجة للتفاعلات البطيئة ، وفي المراحل المتقدمة من التفكك تتشكل مركبات متوسطة (وسيطية) غنية بالفضة أكثر من الآزيد ، والمعدن النقي الذي ينبعث فقط في المرحلة الأخيرة من التفكك له بنية توجيهية ملحوظة ويبلغ حجم حبيباته $0.1 \times 0.1 \times 0.05$ μ m .

ومثل آزيد الرصاص ، يتفكك آزيد الفضة تحت تأثير الإشعاع المكثف والمختصر من قبل Berchtild و Eggert و MeerKamper . وقد بلغت كثافة الضوء المسبب لانفجار آزيد الرصاص 2.6 J/سم2 بينما تبلغ الطاقة الكهربائية اللازمة لإنتاج وتقديم الوميض ضمن أمد الانتصاف حوالي 0.8م/ثا ما يقارب J380 . وقد عالج نفس المشكلة Courtney - pratt و Rogers ووجدوا أن الطاقة اللازمة لتفجير آزيد الفضة يجب أن تكون أكبر من 8×10^{-4} كالوري لكل ملم^2 من سطح البلورة .

وقد أكد كل من Eggert و Courtney - pratt أن تفكك آزيد الفضة تحت تأثير الإشعاع له صفة وميزة حرارية بمعنى آخر إن الضوء الممتص بواسطة الطبقة السطحية الرقيقة للبلورة يتحلل إلى حرارة في وقت قصير جداً (ضمن فواصل زمنية قصيرة جداً أقل من 50.1 Sec μ) بينما يحدث الانفجار بواسطة

الآلية الحرارية الطبيعية (العادية) . وحسب رأي Bowden و Yoffe فإنه يجب الأخذ بعين الاعتبار الآليات الممكنة الأخرى بما في ذلك التفكك الكيماوي الضوئي المباشر ، وقد جرت تجارب متعددة من قبل أعضاء من مدرسة Bowden .

وهكذا فإنه حسب رأي Rogers عندما يفحص سطح البلورات الذي يعطي وميضاً ولكن دون أن تنفجر أو تتحطم بواسطة ميكروسكوب بصري ، فإنه يمكن التوصل إلى أن البللورة تصبح غامقة أكثر من جهة الوجه المعرض للإشعاع كما تحتوي على العديد من الصدوع غير المنتظمة ولكنها متوازية .

تكون الشقوق واضحة على الجانب الآخر من البلورات ، مع افتراض أنها تتغلغل إلى مسافة قريبة من داخلها . وقد حاول Mcauslan و Rogers قياس الزمن الذي ينقص بين امتصاص الضوء من قبل آزيد الفضة وكذلك اشتعال البللورات ويستغرق هذا أقل من 20 Sec μ .

إن تم إثارة حساسية آزيد الفضة بواسطة erythrosin الصبغي (Rogers) فإن حساسيته تكون بمقدار 2.5 ضعف حساسيته للبدء الضوئي أكثر من آزيد الفضة الطبيعي . وقد تفحص Evans استثارة حساسية آزيد الفضة بواسطة اندماج مسحوق الذهب ، وقد وجد أن القدرة الضوئية الحرجة اللازمة للانفجار تختزل بواسطة اندماج مسحوق الذهب ، وقد تم الحصول على أفضل تأثير عندما احتوى المزيج على 28٪ من الذهب وزناً .

وحسب رأي Bowden و Yoffe فإن هذه النتائج والنتائج الأخرى تقترح تفترض أن بدء التفكك الوميضي قد يكون ذو ميزة ضوئية كيماوية . وقد اقترح هؤلاء العلماء الآلية التالية من أجل بدء التفكك الضوئي الكيماوي للآزيدات :

$$N_3^- \xrightleftharpoons{hv} N_3 + e$$

أي أن الجذر N_3 يتشكل .

إن امتداد وانتشار الانفجار عن الطبقة السطحية المتفككة يعتمد على العوامل الحرارية أي أن الحرارة المتحررة بواسطة التفاعل تكون أعظم من تلك المفقودة بواسطة التسخين الذاتي ، التوصيل ... الخ . إن الحرارة المتحررة أثناء التفكك تكون كافية لصهر سطح الآزيد وتسبب ارتفاعاً في حدة التفاعل والذي سيكون ذاتي الدعم حرارياً .

إن التأثير المثير للحساسية للذهب يمكن شرحه من خلال إيضاح أن جزيئات الذهب تتصرف كمصيدة إلكترونية ، لذلك قام Gray و Waddington بفحص الميزات الفيزيائية والكيماوية لآزيد الفضة وقررا أن درجة انصهاره تبلغ ˚300م، وعلى أساس آخر الآراء والتي تقول أن التفكك الانفجاري للآزيدات ينتج عن عمليات تشتمل على الأيونات والإلكترونات التي يسببها عدم الاكتمال والنقص في شبيكة البلورة (Tacobs و Tompkins) .

وقد أدمج العلماء سيانيد الفضة $Ag_2(CN)_2$ في آزيد الفضة .

إن لدى أيون $(CN)_2^{2-}$ نفس القيم الإلكتروني مثل الأيون N_3^- وربما يكون له نفس البنية الخطية ونفس الأبعاد مثل الأيون N_3^- .

ومن المفترض أن وجود سيانيد الفضة يزيد من حساسية آزيد الفضة عند درجات حرارة مرتفعة كما أن AgN_3 المثار الحساسية ينفجر عند درجات حرارة منخفضة أكثر من المركب العادي وكذلك تكون فترة التحضير أقصر .

AgN_3 النقي	الاشتعال في الدرجة ˚260م بعد فترة تحريض 280 دقيقة	درجة حرارة الاشتعال الدنيا
AgN_3 المترسب من محلول حاوي على 10 ٪ من $Ag_2(CN_2)_2$	فترة تحريض 10 دقائق	
AgN_3 المترسب من محلول حاوي على أكثر من 10٪ من $Ag_2(CN_2)_2$	فترة تحريض 1 دقيقة	˚270م

وقد درس نفس العلماء حركية التفكك :

$$2AgN_3 \longrightarrow 2Ag + 3N_2 + 148\ Kcal$$ عند 230 - 30 °C

واكتشفوا الموازنة التقريبية التالية :

$$\frac{d(N_2)}{dt} = k(AgN_3)^{2/3}$$

كما تبلغ الطاقة التنشيطية 35 كالوري / مول .

ولذلك فإن الموصلية الكهربائية لـ AgN وفي درجة حرارة تزيد عن 160 ° م

ó = 1.60 exp (− 10.7 كالوري / RT)

تكون عالية جداً . إن هجرة الكاتيون تكون ممكنة , ويقول هذا العالم أنه هذا هو سبب وجود ميزة البدء لأزيد الفضة ، كذلك قدم علماء آخرون القيم التالية من أجل الطاقة التنشيطية للتفكك الحراري لأزيد الفضة :

40.0 كالوري / مول (Auduber) .

29.0 كالوري / مول (Hay cock) .

44.0 كالوري / مول (دون 190 ° م) Bartlett ، Tompkins و Young

31.0 كالوري / مول (فوق 190 ° م) Bartlett ، Tompkins و Young

تبلغ درجة حرارة الاشتعال 273 ° م وهكذا تكون أدنى بكثير من درجة حرارة آزيد الرصاص على الرغم من أن حساسية آزيد الفضة للارتطام تكون كذلك أدنى بكثير من حساسية آزيد الرصاص . ويؤكد Taylor و Rinkenbach أنه وزن يقدر بـ 0.5 كغ ومن ارتفاع 77.7 سم يكون لازماً لتفجير آزيد الفضة ، بينما يكون من أجل فلمينات الزئبق من ارتفاع 12.7 سم كافياً ووافياً .

إن معدل انفجار طبقة رقيقة من آزيد الفضة (0.1 − 0.5 ملم) يكون حوالي 1550 م / ثا ، وبأن نفس الطبقة في مساحة مغلقة يكون معدل الانفجار 1700 م / ثا (Bowden و Willians) يحضر آزيد الفضة AgN_3 بطريقة

آزيد الرصاص في محلول مائي وذلك بواسطة تأثير آزيد الصوديوم على نترات الفضة .

آزيد النحاس :

إن آزيد النحاس $Cu(N_3)_2$ ذو أهمية عملية كبيرة وذلك لأنه يتشكل بالإضافة إلى آزيد النحاسوز بواسطة التأثير المطوّل لآزيد الرصاص على النحاس أو خلائطه .

وقد حضر Curtius و Rissom آزيد النحاس بواسطة تأثير ومفعول محلول مائي من آزيد الصوديوم على محلول مائي من سلفات النحاس مستحصلاً بذلك على ملح على شكل مميأ .

تم تحضير الملح اللامائي من قبل Straumanis و Cirulis على شكل راسب ذو لون بني غامق ومائل للأحمر وذلك بواسطة تفاعل آزيد الليثيوم على نترات النحاسيك في محلول كحولي .

هناك طريقة أخرى ذكرها Curtius وتتألف من مفاعلة حمض هيدرازويك مع النحاس المعدني في وسط مائي ، وقد تم التحدث عن آزيد النحاسيك الأخضر (Dennis و Isham) وهو يتشكل بواسطة مفعول حمض هيدرازويك على هيدروكسيد النحاس أو على أكسيد النحاس حسب رأي Straumanis و Cirulis ، وغالباً ما يكون لونه رمادياً .

يكون آزيد النحاس غير ذواب في الماء ولكنه ذواب في الحموض المخففة وفي حمض الخل ، كما أنه يتفكك بواسطة حمض الكبريت المركز ناشراً النتروجين ، ويذوب في محلول مائي من الأمونيا والأمينات الأليفاتية لتشكل مركباً معقداً .

إن الغلي في الماء (Wöhler و Krupko) يؤدي إلى الحلمهة مع تشكل آزيد النحاس القاعدي ، كما أن الغلي المستمر المطول يؤدي إلى حلمه كاملة إلى أكسيد النحاس والحمض الحر .

إن آزيد النحاس الأسود $Cu(N_3)_2$ عندما يعرض لتأثير الهواء لمدة شهرين يتحول بشكل كامل إلى ملح قاعدي أصفر . وهذا الأمر سوف تتم مناقشته لاحقا

تبلغ درجة حرارة اشتعال آزيد النحاس 202 – 205˚م تكون المادة الجافة حساسة بشكل استثنائي للارتطام ، وخاصة التعديل الأخضر وغالباً ما تنفجر عند التماس بها .

كذلك تعتبر مادة حساسة للارتطام ، وينفجر التعديل الأخضر بواسطة وزن 2كغ والذي يسقط من ارتفاع أقل من 1سم ، والتعديل الأسود بواسطة وزن من ارتفاع حوالي 1سم . يتراوح معدل الانفجار ما بين 5000 – 5500 م / ثا .

كما يؤكد Straumainis و Cirulis ميزاته البدئية القوية بحيث يكون فقط 0.0004 غ من المادة كافياً لتفجير بينثريت Penthrite .

إن آزيد النحاس القاعدي $Cu(OH)N_3$ المحضر من قبل Wohler و Krupko يكون ملوناً بلون أصفر وحسب رأي Straumainis و Cirulis فإنه يكون أقل حساسية للارتطام والاحتكاك ، كما أنه ينفجر بواسطة وزن 1 كغ من ارتفاع 7 – 8 سم ، وتبلغ درجة حرارة اشتعاله نفس درجة حرارة اشتعال الملح المتعادل (203 ْم – 205 ْم) .

كذلك فإن الأملاح المعقدة لآزيد النحاس تكون انفجارية ويكون الملح $Cu(NH_3)_4(N_3)_2$ أقل حساسية للارتطام من آزيد النحاس نفسه ويمتلك ملح النحاس – الليثيوم المعقد $Li_4[Cu(N_3)_6]$ ميزات بدء قوية وبشكل استثنائي .

آزيدات المعدن الأخرى :

حضّر Martin آزيدات النيكل والكوبالت والزنك و المنغنيز بواسطة تأثير محلول الإيثر لحمض هيدرازويك على كربونات المعدن الجافة . وقد استحصل على آزيد النحاسوز CuN_3 على شكل راسب رمادي فاتح وذلك بواسطة تفاعل آزيد الصوديوم مع محلول من سلفات النحاسوز .

لقد فشلت عملية تحضير آزيد الحديد وذلك بسبب تشكل آزيد الحديد القاعدي وتم الحصول على مركب معقد من قبل Martin من هيدروكسيد الكروم وحمض هيدرازويك ، ولا يحتوي هذا المركب على الكروم أو أي أيونا N_3^- وله الصيغة الاحتمالية للمركب المعقد التالية : $[Cr(N_3)_4]^H$ قام Martin ببحوث كثيفة وموسعة حول المميزات الانفجارية لآزيدات معادن مختلفة (الجدول 33) ، كما أن الحساسية العالية لآزيد النحاسوز اتجاه الارتطام تستحق الملاحظة والاهتمام .

TABLE 33

EXPLOSIVE PROPERTIES OF AZIDES (ACCORDING TO MARTIN [126]

Azide	Ignition temperature °C	Sensitiveness to impact (work in kgm/cm²)	Minimum initial charge, g	
			trinitrotoluene	tetryl
Silver	273	13.97	0.07	0.02
Lead	327	4.76	0.09	0.025
Mercurous	281	4.76	0.145	0.045
Cadmium	291	18.54	0.04	0.01
Zinc	289	17.53		
Cuprous	174	2.66	0.095	0.025
Nickel	200	5.46		
Cobalt	148	5.88		
Manganese	203	6.30		
Barium	152	7.70		
Strontium	169	9.10		
Calcium	158	10.14		
Lithium	245	(no explosion)		
Thallium	320	16.18	0.115	0.07

يرد آزيد الزئبق $Hg(N_3)_2$ على شكلين متأصلين :

α(معيني مستقيم) و β (أحادي الميل) ، مثله في ذلك مثل آزيد الرصاص . (Miles , Garner و Comm) . يستحصل على الأخير مثل

آزيد الرصاص β ، بواسطة الانتشار البطيء للمحاليل . وخلال التبلور ، قد يحدث انفجار تلقائي ، كذلك قد ينفجر آزيد الزئبق خلال البلورة من محلول مائي مسخن .

قام Evans و Yoffe بتفحص الميزات الفيزيائية لآزيد الزئبقوز $Hg_2(N_3)_2$ وأما التفكك الضوئي الكيماوي فقد درسه Deb و Yoffe ووجد بأن الطاقة التنشيطية تبلغ 8.4 كالوري / مول .

قد ينفجر آزيد الكادميوم بشكل عفوي وتلقائي ولكن ضمن وتحت شروط وظروف إختبارية مختلفة أي عندما يغمر قضيب من الكادميوم المعدني في حمض هيدرازويك ويتشكل آزيد الكادميوم على سطح القضيب (Thomas) .

وقدم Gray و Waddington رسماً بيانياً يوضح التغيرات في معدل ونسبة الانفجار وذلك بالنظر لحرارة تشكل الأزيدات المختلفة (الشكل 52) ، كذلك حدد نفس العلماء حرارة تشكل وتفكك عدد من الآزيدات (الجدول 34) .

TABLE 34

Salt	Heat of formation $-\Delta H_f$ kcal/mole
HN_3 gas	−71.66
HN_3 liquid	−64.37
LiN_3	− 2.58
NaN_3	− 5.08
KN_3	− 0.33
RbN_3	+ 0.07
CsN_3	+ 2.37
NH_4N_3	−26.79
CaN_6	−11.03
SiN_6	− 1.72
BaN_6	+ 5.32
CuN_3	−67.23
CuN_6	−140.4
AgN_3	−74.17
Hg_2N_6	−141.5
TlN_3	−55.78
PbN_6	−115.5
CdN_6	*ca.* −108

إن حرارة تفكك المعدن والنتروجين AH لها قيمة مقابلة بالطبع وتساوي AHF = AH - وبالنظر لحساسيتهم للاشتعال بواسطة الضوء لذا فإن آزيدات المعادن الأحادية التكافؤ قد تكون حسب التالي :

$$KN_3 < TIN_3 < AgN_3 < CuN_3$$

وحسب رأي Deb فإن القيم المرافقة هي : 92 من أجل TIN_3 ، 39 من أجل AgN_3 CuN_3 − J12 .

إن الطاقة التنشيطية للأزيدات غير المذكورة أعلاه موضحة في الجدول 35 :

TABLE 35

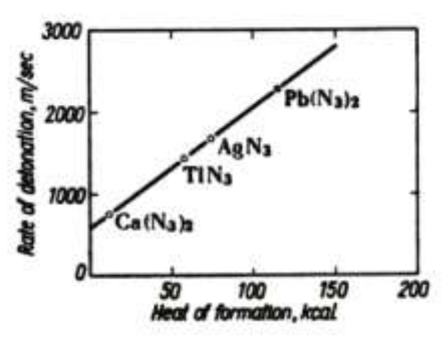
Salt	Activation energy	Author
NaN_3	34.0 kcal/mole	Garner and Marke [130]
KN_3	36.0 kcal/mole	Garner and Marke [130]
$Ba(N_3)_2$	21.0–27.0 kcal/mole	Jacobs and Tompkins [22]
$Sr(N_3)_2$	20.0 kcal/mole	Maggs [131]
$Ca(N_3)_2$	18.0 kcal/mole	Marke [132]
$Cu(N_3)$	26.5 kcal/mole	Singh [133]

وقد تم اختبار وتفحص ميزات آزيد تاليوز Thallous بالتفصيل من قبل Gray و Waddington . إن آزيد التاليوس مادة بلورية صفراء اللون وذات درجة انصهار 334˚م والبنية البلورية كما حددتها تحاليل أشعة x تشي إلى التشاكلية (التماثلية) لـ TIN مع KN_3 وآزيدات RbN_3 .

إن آزيد التايلوس حساس لتأثير الضوء ويتفكك تحت تأثيره لينبعث التاليوم المعدني .

تبلغ درجة حرارة الاشتعال كما حددها الاختبار وذلك بإلقاء عينة اختبارية على سطح معدني مسخن حوالي 490 ْ م وكذلك فإن الطاقة التنشيطية لحالته ما قبل الانفجار وذلك كما حسبها العلماء تبلغ تقريباً 40 كالوري / مول .

إن إنتاج ملح التاليوم بأيون ثنائي التكافؤ مثل : سلفيد التايلوز ، TL_2s يعطي عيوباً ونواقصاً في الشبكية البلورية .



الشكل 52

وحسب وجهة النظر الحديثة (Jacobs و Tompkins) فإن التفكك الانفجاري للآزيدات يسببه النقص والعجز في الشُبيكة البلورية ، ويسبب العيوب والعجز الذي يرافق سلفيد التاليوم فإن درجة حرارة الاشتعال تختزل كأن تخفض درجة حرارة اشتعال آزيد التاليوم الحاوي على 18 ٪ من Tl_2S إلى الدرجة 420 ْ م .

وقد قام Deb و Yoffe بتفحص تفكك آزيد التاليوز تحت مفعول و تأثير الضوء فوق البنفسجي في منطقة طول موجية تصل إلى 3200 – 3800 Å ، وقد لوحظ وجود رابطتي تحريض 3415 و 3348 في آزيد التاليوز بواسطة طريقة السبكتروسكوب ذو درجة الحرارة المنخفضة (طريقة Gross و NiRitine) وقد تم قياس دليل الانكسار بواسطة طريقة زاوية Brewster وقدرت مستويات طاقة الإلكترون وقد كانت نتائج التفكك الضوئي الكيماوي متصلة بمستوى الطاقة للإلكترون وكذلك بمقاييس الموصلية الضوئية (33) .

$N_3^* \longrightarrow N_3 + e$

$N_3^* \longrightarrow N_3$

$N_3 + e \longrightarrow N_3$

$N_3 + h\nu \longrightarrow N_3^*$

وكامل التفاعل يكون حسب التالي :

$$2IIN_2 \longrightarrow 2TI + 3N_2$$

حيث يتشكل غاز النتروجين بواسطة التفاعل على السطح .

$$2N_3 \longrightarrow 3N_2$$

وُجد بأن الطاقة التنشيطية تساوي 3.2 ∓ 0.1 كالوري / مول بينما تكون آلية التفكك الضوئي الكيماوي المقترح حسب التالي :

تشكل exciton (محرض) $N3 + h\nu \longrightarrow N^*3$

إعادة exciton إلى الحالة الأصلية

الاقتران الحراري لـ exciton المتشكل بصرياً

إعادة اقتران الإلكترون والفتحة الإيجابية

اقتران واتحاد كلتا الفجوتين الإيجابيتين $2N_3 \longrightarrow 3N_2 + Q$

جلب الإلكترون وتشكل المعدن $TIn + TI^+ + e \longrightarrow TIn + 1$

إن الموصلية الكهربائية لـ TlN3 تكون عالية جداً وتساوي $6-5\times10^{-5}$ / 275 ْ م ، بمعنى أنها أعلى من موصلية KN3 بمقدار مليون مرة ، كما تم فحص الميزات الانفجارية لآزيدات الصوديوم ، الكالسيوم والسترونيوم والباريوم في مركز Chemisch . Technische Reichsanatalt وتختلف هذه

الآزيدات بشكل ملحوظ عن آزيدات الرصاص والفضة والنحاس من حيث أنها لا تظهر أي ميزة من ميزات المتفجرات الأولية . والآزيدات الثلاثة التي يمكن أن تشتعل بواسطة شرارة ، سلك متوهج أو لهب مسحوق أسود . كذلك يحترق آزيد الكالسيوم بسرعة ويمتلك ميزات انفجارية ملحوظة بشكل مميز .

تنفجر كميات أكبر من آزيد الكالسيوم عندما يشتعل في علبة مغلقة ، بينما يحترق السترونيوم والباريوم بشدة وعنف ، كذلك يتفجر آزيد الكالسيوم تحت تأثير كبسولة التفجير .

لا يتفكك آزيد الصوديوم ضمن هذه الشروط والظروف وتظهر الآزيدات الأخرى تفككاً ضعيفاً تحت تأثير مفجر قياسي (رقم 3) وفيما يخص أهم الخواص والمميزات التي تتصف بها الأزيدات نورد الجدول التالي :

TABLE 36

Azide	Ignition temperature °C	Lead block expansion cm^3	Heat of decomposition kcal/mole
Sodium	no ignition up to 300	0	–
Calcium	171–176	120	–
Strontium	190–202	30–90	–
Barium	190–200	25–30	13–14

درس Tompkins التفكك الكيماوي الضوئي لآزيد البوتاسيوم والباريوم وقد اكتشفوا أن معدل ونسبة التحلل بالضوء كان تناسبياً بالنسبة لمربع كثافة الإشعاع .

وفي آخر الدراسات ، فحص Jacobs و Tompkins و Young معدل ونسبة انبعاث النتروجين من آزيد الباريوم كمقياس لمعدل التحلل بالضوء وأوضحوا أن التفاعل يكون أكثر تعقيداً مما كان عليه سابقاً .

إن آلية التحلل بالضوء تشتمل على إنتاج وتفاعل كلتا exciton أما الفجوة الإيجابية فإنها تتشكل نتيجة ذلك .

وحسب رأي Ficheroulle و Kovache فإن آزيد الباريوم له حساسية منخفضة للارتطام (إذ أن سقوط 2كغ من ارتفاع 100 سم يؤدي إلى 14 ٪ من الانفجارات ، إلا أنه يكون أكثر حساسية للاحتكاك ، كما أنه لا يمتلك ميزات المادة الانفجارية الأولية إلا أنه عن استخدم بكميات كبيرة جداً فإنه قد يحترق بشكل عنيف . إن سمية BaN_6 لا يمكن إهمالها ولكن بوجود الحموض القوية فإنه يتفكك لينبعث حمض هيدرازويك السام بشكل قوي ، كما يمتلك آزيد السترونيوم ميزات مشابهة ومماثلة ، ويكون حساساً وبشكل عالي حتى لتأثير الحموض الضعيفة (فمثلاً مع Co_2 يشكل $SrCo_3$) ويتحلمه بسهولة .

يستخدم آزيد الباريوم والسترونيوم في تحضير وتصنيع الصمامات في تقنية الراديو .

أوصى كل من Kovache و Ficheroulle باستخدام كلا الطريقتين من أجل تحضير آزيد الباريوم ، واحدة من هذه الطرق تعتمد على تفاعل نتريت الأثيل مع هيدرازين بوجود هيدروكسيد الباريوم ، حيث يبرد 19.5كغ من نتريت الأثيل بمحلول ملحي إلى الدرجة – 15 ْ م وعندما يبرد مزيج مؤلف من 31كغ من $Ba(OH)_2$ من 100 لتر من 10 ٪ من هيدرات هيدرازين المبرد مسبقاً إلى الدرجة – 15 ْ م بمعدل 4 لتر/ سا . يحرك الكل لمدة 10 ساعات ، بينما يتم بلوغ درجة حرارة الغرفة بشكل تدريجي يسمح لتيار من CO_2 أن يمر عبر السائل ليترسب الباريوم الزائد ، بعد ذلك يبعد كربونات الباريوم بواسطة الترشيح يكون ناتج الترشيح مركزاً بشكل عظيم أما BaN_3 فإنه يترسب بواسطة إضافة الكحول وهكذا يستحصل على 12.6 كغ من BaN_6 أي ما يقارب 44 ٪ من المردود النظري .

أما الطريقة الأخرى فإنها تعتمد على التفكك المضاعف لـ $Ba(ClO_6)_2$ و KN_6 . ويترسب $KClO_4$ الذواب بينما يمر BaN_6 إلى المحلول ، وهذه الطريقة تعطي منتج أقل نقاوة ولا يكون ملائماً من أجل تصنيع الصمام .

ويمكن لآزيد الصوديوم (انظر أعلاه الجدول 36) أن يتفكك عند التسخين إلا أنه أقل حساسية للاحتكاك والارتطام ولذلك فهو غير مصنف في قائمة تنظيمات وقوانين انقل كمادة انفجارية ، وحسب رأي Günther فإن آزيد رُبيديوم أكثر حساسية للارتطام والاحتكاك من آزيد الصوديوم ويعتقد Günther أن سبب هذا يعود إلى حقيقة أن نصف قطر المدار لذرات النتروجين في آزيد رُبيديوم يكون أقصر مما هو عليه في آزيد الصوديوم .

إن Curtius الذي حضر آزيد الأمونيوم هو مادة ماصة للحرارة مع حرارة تشكل – AHF – 19.0 كالوري .

يؤكد كل من Berlhelot و Viellie أن التفكك الانفجاري لآزيد الأمونيوم يستمر حسب الموازنة التالية :

$$2NH_4N_3 \longrightarrow 3N_2 + H_2 + 2NH_3 + 5O_2 \qquad Kcal / Kg$$

يبلغ حجم الغازات (Vo) 1148 لتر / كغ .

درجة حرارة الانفجار تبلغ t = 1350 – 1400 ْ م .

الضغط النوعي (f) 7290 م .

إن درجة حرارة الانفجار المنخفضة مع كمية كبيرة من المنتجات الغازية والضغط النوعي العالي ، أمور تستدعي استخدام آزيد الأمونيوم كمادة انفجارية دافعة . وعملياً إن استخدام المادة ممنوع بسبب كونه طياراً بشكل عالي . وبالنسبة لآزيدات الأملاح المعقدة مع الأمونيا (الأمينيز ammines) فهي مذكورة لاحقاً .

ومن بين الآزيدات العضوية الأخرى ، تلك التي حضرها Widerg ونقصد بها آزيدات البورون $B(N_3)_3$ والسليكون $Si(N_3)_4$ والتي تعتبر بذات أهمية . وقد حصل Grundman و Ratz على (آزيد الفوسفور) العالي السميّة P_3N_{21}

وفي مراحل مبكرة وتحديداً في عام 1915 وصف كل من Curtius و Schmidt طريقة تحضير $SO_2 (N_3)_2$ من SO_2Cl_2 و NaN_3 وبتأثير SO_3 على KN_3 حصل Lehman و Holznagel على مركب إضافة $KN_3.2SO_3$ الذي يتحول عند التسخين إلى آزيد ثاني سلفوريل $S_2O_5(N_3)_2$ الذي يعتبر مادة عالية الانفجار .

وقد وصف Sundermeyer مؤخراً آزيد Silily مثل : $(CH_3)_2Si(N_3)_2$ كذلك تعتبر الهالوجين مثل IN_3 ، BrN_3 ، ClN_3 ، FN_3 معروفة إلا أنها تعتبر غير مستقرة وبشكل عالي .

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{NaN_3} \begin{matrix} CH_2N_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2N_3 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{matrix}$$

أما عن الدراسة الموسعة والشاملة عن فيزيائية وكيميائية الآزيدات غير العضوية فقد قدمها Evans ، Yoffe و Gray .

الآزيدات العضوية

في أثناء البحث عن المواد المتفجرة القوية ، جرت محاولات كثيرة الإنتاج وتقديم مجموعة – N_3 إلى الجزيئات العضوية وعادة ما يعزز هذا حساسيتها للاحتكاك والارتطام ولهذا لا يمكن استخدامهم . إلا أن الزيادة في القوة الانفجارية لا يتناسب دوماً مع الارتفاع والزيادة في تكاليف إنتاج المادة .

يعتبر نترات ثلاثي آزو ايثانول $N_3.CH_2\ CH_2.ONO_2$ (II) مثالاً جيداً عن الآزيد الأليفاتي العضوي وأستير النتريك . وقد حضره أولاً T.urbański و Rusiecki بواسطة الخطوات والمراحل التالية :

$$R - CONHNH_2 \xrightarrow{HONO} R - CON_3$$

$$R - COCl \xrightarrow{NaN_3} R - CON_3$$

(I) **(II)**

تم الحصول على المركب (I) من قبل Forster ، وتعتبر المادة (II) سائلاً انفجارياً يشابه نتروجليسرين من حيث خواصه وميزاته كما أنه يعطي نفس التمدد في الكتلة الرصاصية وكذلك بالنسبة لمعدل الانفجار الذي يتراوح من 2000 إلى 6550 م / ثا (في أنبوب رصاصي بقطر 21/17) .

إن الخلطات مع نترات الأمونيوم تعطي تمدداً أكبر ومعدلاً أكبر من الانفجار بحيث يكون أعلى من الخلطات المشابهة لنتروليسرين . تبلغ درجة حرارة الاشتعال 190° م في وعاء مغلق وحسب رأي Wrbanski و Rusiecki ، يعتبر الكحول نفسه ثلاثي آزو ايثانول (I) مادة انفجارية و يعطي تمدداً في الكتلة الرصاصية يقدر بـ 130 سسم3 .

إن الآزيدات الحاوية على المجموعة $-CON_3$ قد تلقت القليل من الاهتمام وهذه الآزيدات تتشكل إما بواسطة تأثير حمض النتروز على هيدرازين أو بواسطة آزيد الصوديوم على كلوريدات الحمض .

يمكن لبعض الآزيدات أن تخضع لما يسمى إعادة ترتيب Curtius والذي يؤدي إلى تشكل إيزو سيانات مع خسارة النتروجين . يمكن لنا أن نذكر من بين الآزيدات العضوية ذات ميزات البدء ما يلي : Oxamidoazide (III) وثلاثي آزيد حمض trimesic (IV) .

(III) (IV)

يستحل على أول هذه الآزيدات بواسطة تأثير حمض النتروز على أوكسامين هيدرازيد وهو مادة غير مستقرة ويتفكك بشكل انفجاري في الدرجة 115 ْ م ، أما الثاني فإنه يتشكل بواسطة تأثير حمض النتروز على ثلاثي هيدرازيد حمض trimesicacid وبالنسبة للميزات الانفجارية لكلا الآزيد مع قضيب زجاجي (Curtius و Heidenreich) ، وكذلك الأمر بالنسبة لآزيد السكسنيل وآزيدات الأسيل الأخرى التي تتصرف بشكل مماثل :

(**V**)

والآزيدات العضوية التي تتحد فيها المجموعة N_3 مع الجذر العطري قد تحضر بواسطة الطريقة العامة التي تعتمد على تأثير هيدروكسيل أمين على مركب ديأزو (Mai) .

يتشكل الأمين الأولي ثانية سوية مع الآزيد ، كما استحصل على كونيون $CO<^{N_3}_{N_3}$ azido –Tetra (VI) من قبل Sorm بواسطة تأثير آزيد الصوديوم على الكلورانيل . تعتبر هذه المادة مادة انفجارية قوية لكنها ليست ذات استخدام عملي وذلك بسبب عدم استقرارها وبسبب درجة حرارة اشتعالها البالغة 91 ْم .

$$Ar-N_2Cl + NH_2OH \longrightarrow (AR-N=N-NHOH) \longrightarrow ArN_3$$
$$\searrow ArNH_2$$

(**VI**)

CON_3

O_2N — NO_2

NO_2

إن المشتقات العضوية لحمض هيدرازويك والتي تحتوي على حلقة عطرية مع مجموعة النترو يحتوي على مجموعة هامة من عناصر بدء سلسلة التفاعلات ويعتبر آزيد البكريك بدرجة انصهار 89 – 90 ْ م مثالاً مطابقاً وهاماً

وقد حضر بواسطة تأثير كل من حمض النتروز على ثلاثي نترو فينيل هيدرازين (Purgotti و Schrader و Korczynski وبواسطة تأثير ومفعول آزيد الصوديوم على كلوريد البكريك . وقد اقترح Rathsburg استخدام آزيد البكريك كبادئ إلا أنه ميزاته البدئية ثبت أنها ضعيفة جداً وبالتالي لم يكن للمركب تطبيقياً عملياً .

(VII)

أما عن آزيد ثلاثي نترو بنزويل VIII فقد حُضر من قبل Vasilevskii ، بواسطة تأثير آزيد الصوديوم على كلوريد ثلاثي نترو البنزويل .

N_3

O_2N — NO_2

NO_2

(VIII)

إن ثلاثي نترو ثلاثي آزيد البنزين (IX) هو المادة الوحيدة التي تمثل الآزيدات العضوية التي تمتلك ميزات وخواص المواد الانفجارية الأولية والتي تجد بعض الاستخدام العملي . وقد حضره Turek بواسطة تأثير آزيد الصوديوم على Sym – tri chloro tri nitro benzene (انظر المجلد I) وكذلك على أساس وخواصه وميزاته التي حددها نفسه كما اقترح استخدامه كبادئ سلسلة من التفاعلات .

(IX)

NO_2 , N_3 , N_3 , O_2N , NO_2 , N_3

يعتبر ثلاثي نترو ثلاثي آزيد والبنزين مادة غير ذوابة في الماء ، ولكنه يذوب بسهولة في الأسيتون وذواب بشكل معتدل في الكلوروفورم والكحول وهو إلى جانب ذلك مادة مسترطبة ومقاومة للرطوبة ، وبوجود الرطوبة يكون لها تأثيراً على الحديد ، الفولاذ ، النحاس ، أو النحاس الأصفر . وعند درجة انصهاره البالغة °131م يخضع للتفكك لينبعث النتروجين وليشكل بنزو ثلاثي فوركسان (هكسا نتروزو البنزين) وهو كذلك مادة انفجارية (المجلد I) .

IX ⟶ $3N_2$ + **(X)** بدرجة انصهار **139** م

يحدث نفس التفاعل عند درجة حرارة منخفضة ، وتتفكك نسبة 0.665 ٪ من المادة في الدرجة 20 ْ م ليشكل بنزو ثلاثي فوركسان في غضون ثلاث سنوات ،

ونسبة 2.43 ٪ في الدرجة ˚35م في غضون سنة واحدة و 0.65 ٪ في الدرجة ˚50م في غضون عشرة أيام وفي الدرجة 100 ْ م تخضع المادة لتغيرات كاملة في غضون 14 ساعة . هذا التفكك ليس ذاتي التحفيز وهذا التفاعل ونعني به تشكل مشتقات فوركسان من الآزيدات العطرية مع مجموعة النتروفي موقع أورثو يكون ذو ميزة عامة (Boyer) وعلى الرغم من السهولة التي يجري فيها التفكك فإن ثلاثي نترو ثلاثي آزيدو البنزين لم يُطرح كبادئ سلسلة تفاعلات . وفي بعض البلدان ما تزال هناك العديد من التجارب التي تدرس إمكانيات تطوير استخدامها عملياً .

يعتبر ثلاثي نترو ثلاثي آزيدو البنزين مادة حساسة للارتطام والاحتكاك غلا أن حساسيتها أقل من فلمينات الزئبق ، وكمادة انفجارية فإنها تعتبر مادة قوية ، ويبلغ تمدد كتلتها الرصاصية حوالي 500سم3 أي أن قوته الانفجارية هي وسط بين قوة tetryl و Penthrite وعند كثافة 1.54 ينفجر عند معدل ونسبة 7500 م / ثا . يبلغ الوزن النوعي لثلاثي نترو ثلاثي آزيدو البنزين 1.8054 ، وتحت ضغط يقدر بـ 3000 كغ / سم^2 يعطي كثافة تقدر بـ 1.751 ، وتحت 5000 كغ / سم^2 تبلغ الكثافة المتحققة 1.7526 .

كما أن ضغطاً أعلى من 300 كغ / سم^2 يمكن أن dead pressed . تُفجر كمية 0.02 غ من المادة المضغوطة تحت ضغط 300 كغ / سم^2 مادة ثلاثي نترو التولوين وكمية 0.01 غ تفجر التتريل tetryl ، لذلك فإنه يعتبر واحداً من أكثر بادئات التفاعل قوة وكمادة بدء من أجل تحضير Sym– ثلاثي نترو ثلاثي آزيدو البنزين يستخدم 1 ، 3 ، 5 ثلاثي كلورو البنزين . ويستحصل عليه بواسطة كلورة الأنيلين وبإبعاد مجموعة الأمينو . ولقد تم التحدث عن نترجة مشتق ثلاثي النترو في المجلد (I) . يكون التفاعل النهائي بسيطاً ، ويضاف مسحوق 1 ، 3 ، 5 ثلاثي كلورو –2 ، 4 ، 6 ثلاثي نترو البنزين إلى محلول الكحول المائي من آزيد الصوديوم . يغسل المنتج المترسب بالكحول والماء ويجفف في درجة

حرارة معتدلة والمنتج المستحصل عليه بهذه الطريقة قد ينقّى بواسطة البلورة من الكلوروفورم . إن البادئ القوي الذي تتحد فيه مجموعات آزيدو مع حلقة غير متجانسة هو ثلاثي آزيد سيانوريك (XI) .

(XI)

$$N_3-C_3N_3(N_3)_2$$

ويستحصل عليه من قبل Ott و Ohse بالطريقة التالية :

$$HCN \longrightarrow CNCl + HCl$$

$$(CNCl)_3\ (XII) \xrightarrow{3NaN_3} (CN)_3(N_3)_2\ (XI)$$

وعند التفاعل مع الكلورين سيانيد الهيدروجين مادة كلوريدات سيانوجين مشكلاً trimer – كلوريد سيانوريك (XII) .

إن الأخير هو عبارة عن سائل ذو درجة انصهار تقدر بـ 146 ْ م وبدرجة غليان 196ْم ويستحصل بعد ذلك على ثلاثي آزيد سيانوريك XI بواسطة تفاعل آزيد الصوديوم في محلول مائي وعند درجة حرارة الغرفة على المركب XII .

إن ثلاثي آزيد سيانوريك مادة غير ذوابة في الماء ولكنها ذوابة بشكل طفيف في الكحول البارد و ذواب بسهولة في الكحول الساخن ، الأسيتون ، البنزين ، الكلوروفورم ، الايثر وثلاثي نترو التولوين المصهور كما أنه إلى جانب ذلك يعتبر مادة مسترطبة وطيارة بشكل طفيف ويحرق الجلد مسبباً حروقاً ، تبلغ حرارة تشكل AHF – 219 كالوري / مول (H . Muraour) .

وقد كرس الكثير من الانتباه لهذه المادة كبادئ وذلك لأن ميزاتها البدئية أقوى من ميزات فلمينات الزئبق إلا أنه ثبت أنها خطرة لا من حيث المعالجة وحساساً

للارتطام والاحتكاك . ومن المعروف أن ينفجر عند التحضير أي في مرحلة التجفيف .

إن البلورات الكبيرة والضخمة التي تنفجر حتى تحت تأثير ضغط سدادة مطاطية تعتبر خطرة ، والمحاولات لضغطها إلى كبسولات غالباً ما تؤدي إلى انفجار ، وهذا يفسر حقيقة أن للمادة تطبيقاً عملياً .

يعتبر هذا الأمر هاماً وضرورياً من وجهة نظر نظرية وافتراضية ، والبيانات التالية هي ميزة خواصها وميزاتها . تبلغ درجة حرارة الاشتعال عندما يسخن إلى معدل ˚20م / دقيقة حوالي 205 – 208 ̊ م أي أعلى من درجة حرارة اشتعال فلمينات ولكن التفكك يصبح واضحاً عند التسخين عند درجة حرارة تفوق بقليل الدرجة 100 ̊ م . تنفجر المادة بواسطة السقوط بمقدار أقل من فلمينات الزئبق بثلاثة أضعاف ، يبلغ معدل الانفجار عند الكثافة 1.15 حوالي 5545 م / ثا (Kast و Haid) ولذلك فهو بادئ ينفجر بسرعة كبيرة

يمكن الاستدلال على ميزات البدء للمادة بواسطة الأرقام التالية (Taylor و Rinkenbach) التي تشير إلى كميات المواد الانفجارية الأولية اللازمة لبدء مواد عالية الانفجار ومختلفة والتي تضغط حوالي 14 كغ / سم^2 .

ثلاثي نترو التولوين:
- 0.10 غ من ثلاثي آزيد سيانوريك .
- 0.26 غ من فلمينات الزئبق .

حمض البكريك:
- 0.05 غ من ثلاثي آزيد سيانوريك .
- 0.21 غ من فلمينات الزئبق .

التتريل:
- 0.14 غ من ثلاثي آزيد سيانوريك .
- 0.24 غ من فلمينات الزئبق .

وقد ذكر Glowiak نموذجاً جديداً من البادئات الحاوية على مجموعة الآزيد وهي أملاح المعادن الثقيلة مثل (الرصاص) فينولات حمض فينوليك الحاوية

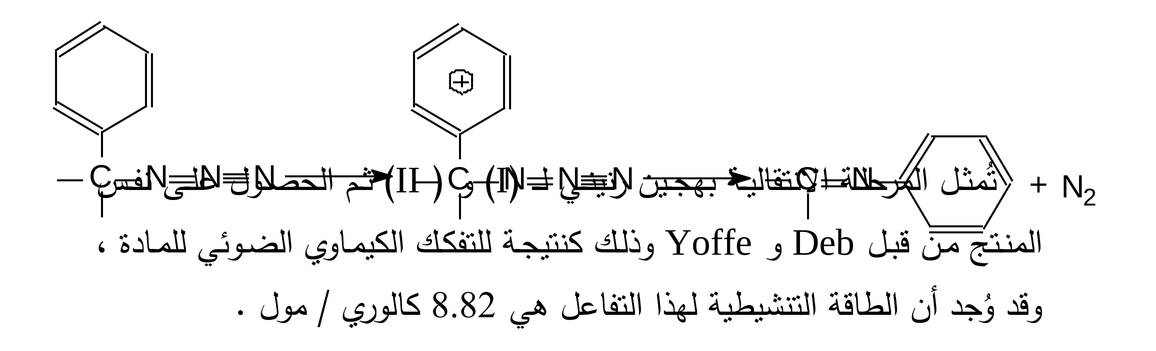
على مجموعات النترو ومجموعات الآزيدو مثل : ملح Plumbous لثاني نترو آزيدو فينول (XIII) و 5 نترو – 3 – حمض آزيدو ساليسلك (XIV) .

(**XIII**) (**XIV**)

إن أمـلاح Plumbous لهـذه المركبـات تكـون حساسـة جـداً للتحـريض الميكانيكي والحراري إلا أنها تمتلك قدرة واضحة على بدء الانفجارات الثانوية وهي في ذلك مماثلة لـ Styphnate الرصاص في ميزاتها وخواصها .

إن المادة الهامة التي تم بواسطتها تفحص آلية تفكك الآزيدات العضوية هو آزيد ثلاثي فينيل الميثيل : $(C_6H_5)_3CN_3$.

قام كل من Saunders و Ware بفحص التفكك الحراري بالحالة المصهورة فـي الدرجـة 170 – 200°م ووجـد أنهـا تعطـي أيثيـل بنزوفينـون $(C_6H_5)_2C{=}NCH_5$ وقد اقترحوا الآلية التالية للتفكك :



تُمثل المرحلة الانتقالية بهجين النيتي (I) و (II) ثم الحصول على النفس المنتج من قبل Deb و Yoffe وذلك كنتيجة للتفكك الكيماوي الضوئي للمادة ، وقد وُجد أن الطاقة التنشيطية لهذا التفاعل هي 8.82 كالوري / مول .

وقد كانت كيماوية الآزيدات العضوية موضوع العديد من الأبحاث والدراسات النظرية والعملية وبعد عن استخدامها كمتفجرات تمتلك بعض الآزيدات العضوية ميزات صيدلانية وبكترية هامة .

وقد حضر Reichle مجموعة جديدة من الآزيدات الحاوية على السيليكون ذات الصيغة العامة :

$R_3 Si N_3$

$R_2 Si (N_3)_2$

$R\ Si (N_3)_3$. ($R = C_6H_5$ أو CH_3)

وقد ذكر وجود مركبات أخرى مع مجموعة أخرى مؤلفة من IV عناصر Pb و Sn و Ge مثل $(C_6H_5)_3PbN_3$ ، هذه المركبات تعتبر مركبات مستقرة وقد جرى مراجعة ودراسة شاملة لكيماوية الآزيدات الأليفاتية والعطرية وهي معطاة من قبل Boyer و Canter و Gray .

إن الآزيدات العضوية معرضة للعديد من التفاعلات مثل انحلال Bergmann وتحضير البيبتيدادات ، إعادة ترتيب Curtius المعروفة جداً ، تحضير Darapsky لـ a – أمينو أسيد من أجل تحضير ثلاثي آزول رباعي زول (تفاعل Schmidt) . . . الخ . وهذه التفاعلات لا تقع في مجال بحث كتابنا هذا .

الفصل الرابع

بادئات انفجارية أخرى :

مركبات ثنائي آزو : (Di Azo Compounds)

قام كل من Berthelot و Vieille بتفحص الميزات الانفجارية لنترات ثنائي آزو البنزين $\left(C_6H_5N=N\right)^{+}N_3^{-}$. وقد أشار Wohler و Matler مؤخراً أنه من غير الملائم استخدامه كمادة بدء وذلك بسبب ميزاته البدئية الضعيفة جداً والحساسية العالية للارتطام والاحتكاك . ويقترح Herz استخدام *m* بيركلورات نترو ثنائي آزو البنزين وتعتبر هذه المادة مسترطبة ومستقرة بما فيه الكفاية (تنفجر في الدرجة 154 ْ م) .

أكسيد ثاني نترو البنزين ثنائي آزو

ثاني نترو ثنائي آزو فينول :

إن مركب ثنائي آزو الوحيد ذو القيمة العملية هو أكسيد ثاني نتروبنزين ثنائي آزو(أكسيد ثاني نترو ثنائي آزو أو ثاني نترو ثنائي آزو فينول) ، وصناعياً ربما يطلق عليه اسم DDNP أو دينول .

وهذه الصيغة تُعزى إلى هذه المادة الحلقي (I) Bamberger ثنائي آزونيوم (II) Hantzach و Davidson و Klemenc أو الكونيونويد (III) quinonoide , (Wolff) .

O_2N … NO_2 … N … N … O (I) O_2N … NO_2 … N≡N … O (II) O_2N … NO_2 … N=N … O (III)

والصيغة الحديثة الحالية لـ (II) و (III) تأخذ الصيغ والأشكال (II a) و (III a) . Hodgson و Marsden و Anderson و Le fever .

O_2N … $N^+ \equiv N$ … O … NO_2 O_2N … $N \equiv N$ … O … NO_2

(a II)   (III a)

ومؤخراً ومن خلال مقارنة طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لهذا المركب مع طيف المركب أورثو بنزو الكونيون توصل G lowiak إلى نتيجة مفادها أن أكسيد ثاني نترو البنزين ثنائي آزو البنزين له بنية وتركيب quinonoide . وكلا المادتين تظهران وجود رابطة امتصاص قوية لمجموعة الكربونيل ، والتي تبلغ 1666سم$^{-1}$ من أجل أكسيد ثاني نترو البنزين ثنائي آزو و 1680سم$^{-1}$ من أجل أورثو بنزو كونيون ، وبالإضافة إلى ذلك يعطي أكسيد ثاني نترو بنزين ثنائي آزو ورابطة ذات تردد 2190 سم$^{-1}$ وهي ميزة الرابطة المضاعفة بين ذرات الهيدروجين (قد يكون كذلك لمشتقات هذا المركب بنية ثنائي آزو (a II) والتي سوف نناقشها لاحقاً) .

لقد كانت هذه المادة هي أول مركب ثنائي آزو قد تم اكتشافه وقد حضرها Griess بواسطة ديأزة حمض البكراميك Picramic Acid وقد شد انتباه Lenz الميزات الانفجارية التي تمتلكها هذه المادة والذي وجد أنها ذات قيمة وأهمية مثل فلمينات الزئبق على الرغم من حساسيتها العالية للارتطام ، كذلك يعتبر هذا المركب ذو أهمية لكونه أول بادئ لا يحتوي على معادن ثقيلة ، وقد استخدم حالياً في الولايات المتحدة الأمريكية واليابان كمكون ذو شحنات بدء في المفجرات وكبسولات التفجير .

الخواص الفيزيائية :

إن لثاني نترو ثنائي آزو فينول وزن نوعي يصل إلى 1.63 ويرد على شكل ابر صفراء اللون والتي تتفكك بدون الانصهار عند التسخين إلى الدرجة 188 ْ م .

كما أن صيغته البلورية ذات أهمية عظيمة من وجهة نظر عملية ، والشكل الإبري للبلورات يمنع انسكابها وانصبابها بسهولة (إلى داخل الكبسولات) لذا فإن الهدف هو إنتاج بلورات قصيرة إما بواسطة الاختيار الملائم لشروط وظروف تفاعل الديأزة وترسب المنتج (Pluciński و D . Smolenski) أو بواسطة إضافة مواد معينة إلى المحلول الذي يترسب منه المنتج ، ويقترح Garfield على سبيل المثال لهذا العرض إضافة أصبغة ثلاثي فينيل الميثان .

أما عن الخصائص الفيزيائية والانفجارية لثاني نترو ثنائي آزو فينول فقد تحدث عنها Clark و D.smolenski و Pluciński .

تبلغ ذوبانية ثاني نترو ثنائي آزو فينول في الدرجة ْ50م (في 100غ من المذيب) 2.45 غ في أسيتات الأيثيل ، 1.25 غ في كحول الميثيل ، 2.43 غ في كحول اليثيل ، 0.23 غ في البنزين ، 0.11 غ في الكلوروفورم .

كذلك تعتبر هذه المادة ذوابة في حمض هيدرازويك المركز ، الأسيتون ، حمض الخل نترو البنزين ، الأنيلين ، البيريدين ونترو جليسرين في درجة حرارة الغرفة ، وفي الماء تكون ذوبانيته فقط 0.08 ٪ في الدرجة 25 ْ م .

الخواص الكيماوية والانفجارية :

لا يتفكك ثاني نترو ثنائي آزو فينول بواسطة الحموض المركزة في درجة حرارة الغرفة ولكن من جهة أخرى ، يسبب محلول مخفف لنقل مثلاً (0.5 ٪) من هيدروكسيد الصوديوم تفككه مع انبعاث النتروجين حتى في درجة حرارة الغرفة ، وهذه الميزة تجد لها تطبيقاً عملياً في تخريب وإفساد البقايا والمخلفات .

إن ثاني نترو ثنائي آزو الفينول أكثر استقراراً من فلمينات الزئبق وقد يخزن

بدون تبدل ولا تغير في الدرجة 50 ْم وفي ظروف جافة ، لمدة 30 شهراً (وتحت هذه الشروط والظروف يكون فلمينات مستقراً فقط لمدة 6 أشهر) وتحت الماء لمدة 12 شهراً .

وقد تفحص Vaughan و Phillips تفكك ثاني نترو ثنائي آزو فينول في الدرجات التي تتراوح ما بين 111 و 120 ْم in vacuo . تحتوي منتجات التفكك الغازية على 61.5 ٪ من N_2 ، 3 ٪ من NO ، 4.0 ٪ من NO_2 ، 2.5 ٪ من CO ، 28 ٪ من CO_2 ، وهذا دليل على حقيقة أن التفكك لا يتألف فقط من خسارة نتروجين مجموعة ثنائي آزو بل يشتمل على تفكك حلقة البنزين

قام Smolenski و Plucinski بفحص تأثير أشعة الشمس ووجدوا أنه تظهر علامات على التفكك فقط بعد مرور 40 ساعة من الإشعاع ، وأن عينة قد تعرضت لإشعاع كهذا تظهر إلى حد ما درجة حرارة اشتعال منخفضة ، كذلك وجد Kaufman أن الإشعاع $-Y$ ينتج انبعاثاً غازياً من ثاني نترو ثنائي آزو فينول ، ولقد حدث التفكك الجزئي بعد مرور 45 يوماً من الإشعاع (وبمعدل 10 ْدورة / ساعة) وقد كانت القوة الانفجارية للمادة ا المتعرضة للإشعاع مختزلة وغير منتظمة .

ينفجر ثاني نترو ثنائي آزو فينول على صفيحة معدنية في الدرجة ˚180م وبعد مرور 10 ثواني وفي الدرجة ˚185م بعد 5 ثواني وفي الدرجة 190 ْ م بعد 2.5 ثانية وفي الدرجة 200 ْ م بعد 1 ثانية .

وعلى الرغم من أن الوزن النوعي العالي ، فإن الكثافة الظاهرية للبلورات ذات الشكل الإبري حسب رأي Clark هو فقط 0.27 وتحت ضغط 240 كغ / سم^2 يكون 0.86 . قد يستحصل على البلورات على شكل كريات التي تبلغ كثافتها الظاهرية 0.86 . إن تأثير شروط وظروف التحضير قد تفحصها بشكل شامل وواسع كل من Smoleński و Pluciński وقد وجد أن درجة حرارة الديأزة التي أوصى بها Clark هي 15 ْ م وبهذا ينسكب المنتج بصعوبة كما تؤدي الديأزة

في درجة حرارة مرتفعة (25 – 45 ْ م) إلى تشكل منتج ذو كثافة 0.82 .

حضر كل من Smoleński و Pluciński ثاني نترو ثنائي آزو الفينول على شكل بلورات ذات جريان وتدفق حر , وذلك باستخدام شروط التفاعل التالية : حيث يضاف محلولاً بوزن 320 غ من نتريت الصوديوم في 2 لتر من الماء إلى مستعلق بوزن 1000 غ من ملح الصوديوم لحمض بكراميك في 8 لتر من الماء .

وبعد ذلك يضاف 6 لتر من 5.5 ٪ من حمض هيدروكلوريك بشكل قطرات لمدة 2 ساعة مع التحريك المستمر . ترتفع درجة حرارة الأولية البالغة ْ20م إلى ْ25م ويتحد إتمام التفاعل بواسطة ورقة من الغشاء – اليود . يرشح المنتج ويغسل بالماء البارد ويجفف في الدرجة 30 – 40 ْ م . يبلغ المردود منه 80 ٪ من المردود النظري . وقد وجد T.urbański و szyc Lewańska أن أكسيد ثاني نترو بنزين ثنائي آزو ويمكن تحضيره بواسطة أكسدة حمض بكراميك بثلاثي أكسيد الكروم وبوجود حمض الكبريت في الدرجة 55 – 60 ْ م

يتأكسد جزء واحد من حمض بكراميك بواسطة حمض الكروم ليعطي منتجات غازية مثل CO ، CO_2 ، NO_2 ، NH_3 و H_2O.

يعمل ثاني أكسيد النتروجين كعامل ديأزة على حمض بكراميك غير المتفكك ليعطي مركب ثنائي آزو ولا يزيد الناتج من هذا التفاعل عن 31 ٪ من المردود النظري المحسوب على أساس حمض بكراميك المستخدم .

يؤكد Clark أن ثاني نترو ثنائي آزو فينول لا يصبح dead – pressed حتى تحت ضغط 9140 كغ / سم^2 والذي يعتبر ميزة هامة في مادة البدء ، ويبرز Smoleński و Pluciński الأرقام التالية والتي تعتبر ميزة خاصة بميزاته وخواصه الانفجارية .

إن المادة ماصة للحرارة ، وتبلغ حرارة تشكله حوالي 365 كيلو كالوري / كغ والتفاعل يستمر حسب الموازنة التالية :

$$C_{28,57}H_{9,52023,8}.N_{19,0} = 20CO + 1,2CO_2 + 1.4H_2O + 1.5H_2$$

حجم الغازات (*Vo*) **876** لتر / كغ

$$+ 3.72HCN + 7.64N_2 + 955,3Kcal / kg$$

درجة حرارة الانفجار **3700** ْ م

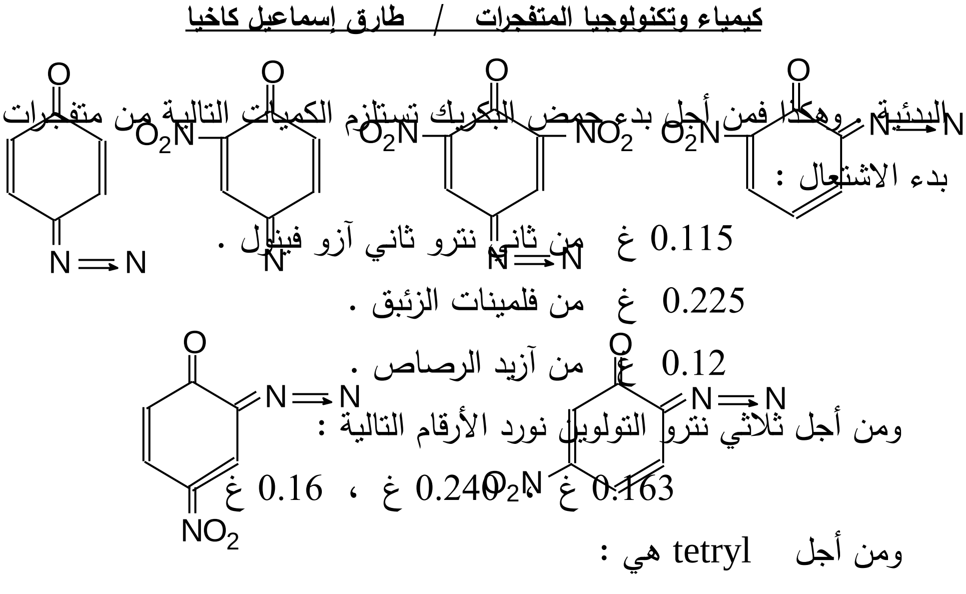
ويسبب الحجم الكبير والضخم للغازات والحرارة العالية للتشكل ودرجة حرارة الانفجار العالية فإن هذه المادة تكون انفجارية أقوى من مواد البدء التي تحتوي على المعدن في الجزيء .

وحسب رأي Clark فإن مقدار 1 غ من ثاني نترو ثنائي آزو فينول عندما يضغط في الضغط 240 كغ / سم^2 إلى كبسولات نحاسية فإنه يعطي تمدداً مقداره 25 سم^3 في الكتلة الرصاصية الصغيرة (فلمينات الزئبق 8 سم^3 وآزيد الرصاص 7سم^3) وباستخدام 0.75 غ من المادة حصل Smoleński و Pluciński على تمدد في الكتلة الرصاصية مقداره 17 – 23 سم^3 .

وجد Clark أن ثاني نترو ثنائي آزو فينول هو أقل حساسية للارتطام من فلمينات الزئبق ، آزيد الرصاص أو Styphnate الرصاص ، وهو ينفجر بواسطة سقوط وزن 375 غ من ارتفاع 22.5 سم ، بينما فلمينات الزئبق بواسطة السقوط من علو 15 سم .

ويتوصل Smoleński و Pluciński إلى نتيجة مفادها أن المنتج البلوري الدقيق الناعم هو أكثر حساسية (سقوط من ارتفاع 15 سم) والمنتج البلوري الخشن هو أقل حساسية (سقوط من علو 30سم) ، وقد وجد A.Belayer وA.Belayera أن معدله ونسبته الخطية في الاحتراق يبلغ 2.15 سم / ثا .

وقد تفحص Clark ميزات البدء لثاني نترو ثنائي آزو فينول وكذلك فعل Smoleński و Pluciński ، وحسب رأي Clark فإن القوة البدئية للمادة تبلغ تقريباً ضعفي القوة البدئية لفلمينات الزئبق ولكنها أقل من قوة آزيد الرصاص



البدئية ، وهكذا فمن أجل بدء حمض البكريك تستلزم الكميات التالية من متفجرات بدء الاشتعال :

0.115 غ من ثنائي نترو ثنائي آزو فينول .

0.225 غ من فلمينات الزئبق .

0.12 غ من آزيد الرصاص .

ومن أجل ثلاثي نترو التولوين نورد الأرقام التالية :

0.163 غ ، 0.240 غ ، 0.16 غ

ومن أجل tetryl هي :

0.075 غ ، 0.165 غ ، 0.03 غ

وحسب رأي Smoleński و Plucinski فإن ثاني نترو ثاني آزو الفينول لوحده لا يكون مادة ملائمة كمادة بدء من أجل الكبسولات وذلك لأنها تتطلب ممراً ومسلكاً طويلاً من أجل الاحتراق وليتحول إلى الانفجار وبالتالي فإنه من الضروري إضافة مادة بدء أخرى مثل : آزيد الرصاص كما يكون ملائماً من أجل ملئ الكبسولات .

ميزات أكاسيد بنزين ثنائي آزو :

درس Vaughan و Phillips تفكك 4 – ثنائي آزو –1– أكسيد (III) ومشتقات النترو لهذا المركب (IV) و (V) وتفكك مشتقات النترو لـ 2–ثنائي آزو–1–الأكسيد (VI) ، (VII) ، (VIII) .

وقد أظهرت تجاربهم و خبراتهم أن مشتقات النترو لأكسيد –1–ثنائي آزو–4– هي أكثر المشتقات الموافقة استقراراً لـ أكسيد –1– الثنائي آزو –2– .

إن تقديم مجموعة النترو في موقع أورثو إلى ذرة الأكسجين في أكسيد–1– ثنائي آزو –4– (IV) يزيد من الاستقرارية .

(III) (IV) (V) (VI)

(VII) (VIII)

كذلك يستدل على الاستقرارية الكبيرة بواسطة مشتقات النترو المستبدل O^- و p^- لأكسيد −1− ثنائي آزو−2− VI و VII ومن جهة أخرى ، فإن المركب المستبدل m VIII له استقرارية أدنى من المركبات VI و VII بواسطة الاستقرارية العالية والتي تكون أعلى من مشتقات أحادي النترو بنفس الأكسيد IV أو VI و VII . فحص Glowiak ميزات منتجات الديأزة لعدد كبير من مشتقات النترو لـ أورثو أمينو فينول :

2 ، 6 ثاني نترو 4 – أمينو ميتا كريزول .

4 ، 6 ثاني نترو 2 أمينو ريسورسينول .

5 – نترو 3 حمض أمينو ساليسيليك .

4 ، 6 ثاني نترو 2 أمينو – ميتا حمض هيدروكسي بنزويك –

ومنهم حضر مركبات ثنائي آزو IX ، X ، XI و XII ومن طيفهم الامتصاصي للأشعة فوق البنفسجية ، عزا البنية quinonoide للمركبين الأوليين وبنيته ثنائي آزو للمركبين الأخيرين ولأملاح Plumbous .

CH_3 NO_2 O N O_2N O N_2 OH NO_2 COOH O^- O_2N N_2 COOH O_2N N_2^+ O NO_2

(IX) (X) (XI) (XII)

إن المركبات ذات بنية quinonoide تختلف عن المركبات ذات بنية ثنائي آزو وبواسطة اللون الأغمق واستقرارها الكيماوي المنخفض وهي على سبيل المثال ، تتفكك بسهولة بواسطة الضوء والحموض المركزة وهي أقل مقاومة للحرارة وتظهر حساسية أعلى للارتطام ، الاحتكاك واللهب أكثر من المركبات ذات بنية ثنائي آزو .

$$(NO_2)_2C{=}KOON + CH_3\,COO^{-}\,N_2^{+}\,C_6H_5 \longrightarrow (NO_2)\,C{=}NOO^{-}\,N_2^{+}\,C_6H_5$$

نيترو فورمات فينيل ثنائي آزوينوم :

إن مشتقات نتروفورم (XIII) هي الأكثر أهمية من بين أملاح ثنائي آزونيوم ، وقد حضرت من قبل Ponzio الذي قام بمفاعلة ملح البوتاسيوم لثلاثي نترو ميتان (نتروفورم) بمحلول مائي من خلات فينيل ثاني آزونيوم :

(XIII)

وقد أعطى Quilico الصيغة XII مع افتراض أن المادة هي مركب الآزو ذات البنية والتركيب $(NO_2)_3C\text{-}N{=}NAr$ ولكن في دراسة لاحقة يصر Ponzio (23) على أن صيغته هي الأصح من حيث أساس طيفه الامتصاصي للأشعة تحت الحمراء استنتج Glowiak البنية الأويونية (XIII b) مؤكداً بذلك ومن حيث المبدأ على الصيغة $(NO_2)_3CN_2C_6H_5$ (XIII a) .

$$\left[\,C_6H_5\text{-}N{\equiv}N\,\right]^{+}\;C(NO_3)^{-}$$

(XIII b)

وحسب رأي وأبحاث Glowiak تمتلك هذه المادة الميزات والخواص التالية ، إذ تبلغ درجة حرارة الاشتعال مع فترة تحريض تصل إلى 1ثا حوالي 124 ْم ولبدء 0.5 غ من التتريل والمضغوط تحت الضغط 500 كغ / سم ^{2} . يبلغ الحد الأدنى من شحنة ثنائي آزوتات الفينيل لنترو فورم والتي تسكب بشكل سائب أو تُضغط تحت الضغط 100 كغ / سم^2 حوالي 0.3 غ . وعندما يضغط عند ضغط عالي (300 كغ / سم^2) يجب زيادة الشحنة إلى 0.5 غ .

يتفاعل أكسيد ثنائي آزو ثاني نترو البنزين مع هيدرات الهيدرازين ليعطي 2،4 ثاني نترو – 6 [تيترازين – (1)] ملح فينول هيدرازين (XIV) .

OH(NH_2 NH_2)
O_2N — N=N—NH NH_2
NO_2

(XIV)

يمكن أن يشكل المنتج XIV أملاحاً معدنية ، والبعض من هذه الأملاح (ملح البوتاسيوم) يمتلك ميزات بدء (24) .

مشتقات أمينو جواندين

تيترازين Tetrazene

$$\begin{matrix} N - N \\ \| \quad\;\; \\ N - NH \end{matrix} \rangle C - N = N - NH - NH - \underset{\underset{NH}{\|}}{C} - NH_2 \;.\; H_2O$$

وقد حُضر التترازين أو هيدرات tetra zolyl guanyl tetrazene من قبل Hoffmann و Roth وذلك بواسطة تأثير محلول متعادل من نتريت الصوديوم على أملاح أمينو جواندين (بدون أي زيادة في الحمض غير العضوي) وحسب هؤلاء العلماء فإن التفاعل يستمر حسب التالي :

$$\begin{matrix} NH \\ H_2N \end{matrix} \rangle C - NH - N \langle \begin{matrix} N \\ H \end{matrix} + HO - N \begin{matrix} O \end{matrix} \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \rangle N - C \langle \begin{matrix} NH \\ NH - N \langle \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + HO \end{matrix}$$

$$NO \longrightarrow \text{تيترازين} + 3H_2O$$

ويكون منهج التفاعل بوجود الحموض غير العضوية مختلفاً عن منهج التفاعل بوجود حمض الخل :

$$\begin{matrix} NH \\ H_2N \end{matrix} \rangle C - NH - NH - N - N - C \langle \begin{matrix} NH \\ NH - NH - NO \end{matrix}$$

(Ia)

وقد اقترح Hoffmann الصيغة البنوية (I a) من أجل تيترازين أي 1- جوانيل 4- نتروزو أمينو جوانيل تيترازين . وقد كانت صحة هذه الصيغة مثار جدل ومناقشة من قبل Patinkin ، Horwitz و Lieber .

إن تصنيع وتحضير تيترازين بواسطة تأثير هيدروكسيد تيترازول ثاني أزونيوم (II) على أملاح أمينو جواندين (III) في الدرجة ∴ ْ م ، يبرهن أن للتترازين بنية هيدرات 1 (5- تيترزويل) 4 -جوانيل تيترازين (I) .

$$\underset{\text{II}}{\text{(tetrazolyl)}}\ C{-}N_2OH + \underset{\text{III}}{NH_2{-}NH{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{I}}{\text{(tetrazolyl)}\ CN{=}N{-}NH{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2.H_2O}$$

إن تشكل آزيد الغوانيل (IV) في المرحلة الأولى قد يكون مسئولا عن تشكل تيترازين بواسطة تأثير النترو على أمينو جواندين أي بواسطة طريقة التصنيع التي ذكرها هوفمان .

$$NH_2{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH{-}NH_2 \xrightarrow{HONO} NH_2{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}N_3 \quad (\mathbf{IV})$$

$$\downarrow$$

$$NH_2{-}C\langle N{-}N{=}N{-}NH\rangle \quad (\mathbf{V})$$

بعد ذلك تتم أيسومرة آزيد جوانيل إلى أمينو تيترازول (V) والذي يخضع للديأزة ويقترن مع أمينو جواندين وذلك كما ذكرنا أعلاه .

كما يقترح Rathsburg استخدام تترازين في تقنية المتفجرات . و تترازين هو مادة بلورية خفيفة ذات نوعي 0.45 عديمة اللون أو ذات لون أصفر شاحب وغير ذوابة في الماء بشكل خاص وفي معظم المذيبات العضوية وهو مادة مسترطبة بشكل طفيف (فهو يمتص 0.77 ٪ من الرطوبة عند الدرجة 30 ْم في الجو وبرطوبة نسبية تقدر بـ 90 ٪) .

كما أنه يمتلك ميزات قاعدية ويكون ذواباً في حمض هيدروكلوريك المركز وقد يتسبب تترازين من محلول كهذا مع الاثير . ينبعث تترازين الحر من هيدروكلوريد بواسطة التفاعل مع خلات الصوديوم أو الأمونيا ومع زيادة من نترات الفضة ، يعطي تترازين ناتج ترسيبي ذو ملح مضاعف

$C_2H_7N_{10}OAgNO_3 . H_2O$ ويكون مستقراً في درجات الحرارة العادية ، سواء أكان رطباً أم جافاً بينما يتحلمه عندما يغلى في الماء مع انبعاث 2N لكل جزيء .

وتحت تأثير هيدروكسيد الصوديوم يخضع تترازين للتفكك مع انبعاث الأمونيا، سياناميد وثلاثي آزيدو نتروزو أمينو الغواندين V I :

(VI)

تتفاعل المادة (VI) على شكل صيغة end (VI a)

$$N_3-\underset{\underset{NH}{\parallel}}{C}-NH-N=N-OH \qquad (Via)$$

وعند إضافة خلات النحاس إلى محلول من مركب VI يتشكل ملح النحاس VII والذي عند المعالجة بالحمض يتفكك ليشكل 5 ثنائي آزو – تيترازول (VIII) .

$$N_3-C \begin{matrix} \diagup NH-N=N \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown N-Cu-O \end{matrix} \longrightarrow N_3-C \begin{matrix} \diagup NH-N \\ \quad\quad \| \\ \diagdown N-N \end{matrix} + CuO$$

(VII) (VIII)

يكون تترازين مستقراً في الدرجة التي تزيد عن ˚75م وعند الدرجة ˚100م يخضع لتفكك ملحوظ . إن درجة حرارة اشتعال تترازين أدنى مما هي عليه في حالة فلمينات الزئبق ، وإلى صفيحة معدنية مسخنة إلى الدرجة 160 ْ م ينفجر بعد مرور 5 ثواني (تتصرف فلمينات الزئبق بنفس الطريقة عند الدرجة 190 ْم) . وحسب رأي Wallbaum ينفجر تترازين عند الدرجة 140 ْم وذلك عند تسخينه بمعدل 20 ْ م / دقيقة . إن حرارة انفجار التترازين تكون منخفضة نسبياً وتبلغ حوالي 663 كيلو كالوري / كغ وهذه هي ميزة المواد الانفجارية الحاوية على مجموعة غوائيل في الجزيء .

وحسب رأي نفس العلماء فإن التترازين يكون أكثر حساسية للارتطام من فلمينات الزئبق وآخرون يعتقدون أنها بنفس المقدار من الحساسية ، وإن السهولة التي يتم فيها انفجار تترازين بواسطة الاشتعال تعتمد على كثافته إلى حد كبير ، ولقد تم لإيضاح أن تترازين ينفجر بسهولة كبيرة عندما يصب بشكل حر إلى الكبسولة وعندما يضغط فإنه يعطي تفجيراً أضعف .

حصل Rinkenbach و Burton على البيانات التالية في اختبار الرمل وباستخدام 0.4 غ كشحنة من تترازين .

TABLE 37

Tetrazene charge pressed under a pressure of kg/cm²	Crushed sand, g
0	13.1
16.7	9.2
33	7.5
200	2.0

وهكذا فإنه عند الضغط 200 كغ / سم^2 تقترب المادة من حالة كونها dead-pressed ، وعلى الرغم من حقيقة أن الاحتراق تحت هذه الظروف والشروط يمر إلى الانفجار بصعوبة ، فإنه إلى جانب ذلك عندما يضغط بشكل كبير تحتفظ المادة بقدرتها على الانفجار بواسطة كبسولة .

وهذه الصعوبة في المرور من مرحلة الاحتراق إلى التفجير تجعل من تترازين غير ملائم للكبسولات والمفجرات ولهذا فإن استخدامه يقتصر على كبسولات الاشتعال حيث أن حتى النسبة 2 ٪ في التركيب تؤدي إلى تناسق وانسجام محسن في الحساسية للاحتكاك والاصطدام وتجعل المادة مناسبة كي تستخدم كمستثير الحفز لتراكيب الاحتكاك ، كذلك لا ننسى أن المميزات الانفجارية لبيركلورات تترازين هي بذات أهمية وقيمة .

تصنيع وتحضير تترازين :

في مصنع Wolfratshawsen في ألمانيا ، يتم تحميض 8 ٪ من محلول من نتريت الصوديوم و12.5 ٪ من محول سلفات أمينو جواندين بحمض الخل بوجود ورقة عباد الشمس وقد استخدمت هذه النسب من أجل التفاعل .

وفي داخل مفاعل من النموذج المستخدم من أجل تحضير آزيد الرصاص (الشكل 49) يقدم 50 لتر من محلول نتريت الصوديوم(4 كغ من $NaNO_2$) ويسخن إلى الدرجة 50 – 55 ْ م ، ويضاف إلى المحلول الدافئ بحجم 40 لتر من محلول سلفات أمينو جواندين الحاوي على 5 كغ من المادة الجافة خلال فترة 1 – 2 ساعة .

إن المعدل الذي يقدم عنده المحلول ، يؤثر على أبعاد البلورات المتشكلة ، وإن تم تقديم المحلول بسرعة ، تنتج بلورات صغيرة وإن قدم بشكل بطيء فإن البلورات تكون كبيرة وضخمة في بعض المصانع (مثل مصنع S tadeln) يضاف الدكسترين إلى المحاليل المتفاعلة للحصول على بلورات أكثر تناسقاً .

وبعد إضافة محول من سلفات أمينو جواندين تحرك محتويات المفاعل لمدة 30دقيقة وبعد يتوقف الحراك . يرقد ناتج الترسيب من تترازين في القاع ، ويصفق السائل من فوق ناتج الترسيب ويغطى ناتج الترسيب نفسه بالماء ، يُرّج ويسمح له بالتوقف ، يصفق و أخيراً ينقل بواسطة تيار قوي من الماء إلى مرشح قماشي ، يغسل المنتج على مرشح بالماء وأخيراً بالكحول .

إن تترازين الحاوي على الكحول ، ينقل بعد ذلك في وعاء باكليت مع المرشح .

إن الغسل بالكحول يكون ضرورياً من أجل التجفيف المتناسق للمنتج ، وإن تم تجفيف تترازين الحاوي على الماء ، تكون البلورات معرضة للالتصاق ببعضها وذلك بسبب الذوبانية المنخفضة لتترازين في الماء .

كما أن وجود الكحول بشكل كامل يمنع حدوث هذا الأمر ، يجفف تترازين بالطريقة العادية عند درجة حرارة تتراوح من 45 إلى 55 ْ م ومن الكميات المذكورة أعلاه من المادة الخام يستحصل على مقدار 2.6 – 2.7 كغ من المنتج كما أن تترازين المتبقي والمتجمع في صهاريج ترقيد يخرب بحقن بخاري .

تفاعلات أخرى لأمينو جواندين مع حمض النتروز :

خلال تفاعل تترازين ، يجب أخذ الحذر والحيطة وذلك لأن المحلول لا يحتوي على حمض غير عضوي وحر ولا على زيادة من حمض الخل ، وعندما يعالج سلفات جواندين بنترات الصوديوم ، فإن جزيء حمض الكبريت المتحد مع الجواندين يكون كافياً ووافياً لتحرير حمض النتروز من نتريت الصوديوم في كمية لازمة وضرورية من أجل التفاعل ، وبوجود زيادة من حمض غير عضوي يستمر التفاعل بشكل مختلف ويحدث تشكل لآزيد وجواندين (IV) كمنتج نهائي :

$$NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-NH_2 + HONO \longrightarrow \underset{(IV)}{NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-N_3} + 2H_2O$$

تشكل هذه المادة أملاحاً مع الحموض . إن النترات ، بيركلوريت وبكرات

(IV) لها ميزات انفجارية ولكن ليس ميزات بدء . لا يتفكك آزيدغواندين بواسطة الغلي في الماء ، ويتحلمه عند المعالجة بهيدروكسيد الصوديوم المركز ليشكل آزيد الصوديوم ، وتحت تأثير محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم أو الحموض المخففة تتم أيسومرته إلى 5 – أمينوتيترازول (V) .

$$NH_2-C(=NH)-N_3 \longrightarrow NH_2-C\langle\begin{smallmatrix}=N-N\\ \| \\ NH-N\end{smallmatrix}\rangle \quad (V)$$

وقد جرت محاولات كثيرة لاستخدام امينو تترازول كمكون للدامغ المسير عديم الوميض والدخان . كما أن تفاعل أمينوجواندين مع حمض النتروز بوجود زيادة من حمض الخل يعطي كذلك 1 ، 3 ثاني تترا أزيل ثلاثي الآزين (IX) ditetrazyltraizine ومن الممكن أن يظهر أولاً 5− aminotetarazole الذي يخضع بعد ذلك لديأزة ومركب ثنائي آزو المتشكل بهذه الطريقة يقترن مع aminotetrazole المتبقي .

$$\text{(N=N-NH-N=)C-NH}_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{HONO} \text{(N=N-NH-N=)C-N}_2^+ \; CH_3COO^- \longrightarrow$$

$$\text{(N=N-NH-N=)C-N=N-NH-C(=N-N=N-NH)} \qquad \textbf{(IX)}$$

نتروزو جواندين Nitroso Guanidine

$$C(NH_2)(=NH-NO)(NH_2) \quad \text{أو} \quad C(NH-NO)(=NH)(NH_2)$$

يقترح Rosenquist Davis استخدام نتروزو جواندين كبادئ ضعيف . يرد

هذا المركب على شكل بللورات صفراء شاحبة اللون والتي تنفجر عند تسخينها إلى الدرجة 165 ْ م .

وبالنسبة لهؤلاء العلماء فإن نتروزو جواندين يحضر بواسطة اختزال نتروجواندين بغبار الزنك في وسط متعادل ، وبوجود الأمونيوم في درجة حرارة الغرفة (دون 20 – 25 ْم) ، يرشح المنتج مع ناتج ترسيبي من أكسيد الزنك وملح الزنك ، والذي يستخلص منه بعدئذ بالماء الساخن (65 ْم) .يتبلور نتروزو جواندين عندما يبرد المحلول إلى الدرجة ∴ْم والمردود منه يبلغ 50 ٪

يتفكك نتروزو جواندين بشكل انفجاري عند التماس مع حمض الكبريت وعندما يكون جافاً يكون مستقراً جداً ، إلا أنه يتفكك بوجود الماء وفي الجو الرطب كما أن عوزه للاستقرار يمنع من الاستخدام والتطبيق العملي .

أملاح سياناميد

سياناميد الفضة :

C—NAg_2
≡N

تحدث كل من Chretein و Woringer عن تحضير سياناميد الفضة من سياناميد الكالسيوم بواسطة تأثير نترات الفضة ، وقد تحدث كذلك عن ميزاته الانفجارية . ويذكر Montagu-pollock طريقة من أجل تنمية البلورات الكبيرة الملحية من محلولها المائي بوجود نترات الأمونيوم والأمونيا وعامل تنشيط سطحي .

وقد درس Bowden و Montagu-pollock و – Montagu – pollock التفكك البطيء للبلورات وذلك عندما تسخن عند درجات الحرارة بدءاً من 150 – 360 ْ م ، أما عن منهج التفكك فقد درس بواسطة الميكروسكوب الإلكتروني .

والخلاصة التي نتوصل إليها من خلال هذا العمل هي أن :

(1) تشكل النواة بواسطة منتجات التفكك المعدني قد تم ملاحظته فقط في بعض الحالات التي تشتمل على بدء فجوات الشكل أو النمط البلوري .
(2) وبشكل عام ، وجد أن التفكك يحدث في كل مكان على السطح البلوري .
(3) إن الفضة المنتجة بواسطة التفكك كانت متحركة ومتنقلة على السطح البلوري .
(4) ظهرت حدود لفصل مناطق التفكك الأعظمي والتفكك الأدنى .

أملاح نتروسياناميد

C(≡N)–NH–NO_2

إن الميزات الانفجارية لملح البوتاسيوم لنتروسياناميد قد لفتت انتباه McKay فقد قام بفصل ملح البوتاسيوم هذا كمنتج ثانوي عن تحضير مركبات ثنائي آزو الأليفاتية بواسطة حلمهة Ń الألكيل N – نتروزو – Ń نتروجواندين مع محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم في درجات حرارة تتراوح من ٠ ْم إلى حد درجة حرارة الغرفة .

$$C(=NH)(N(Alkyl)NO)(NH-NO_2) \xrightarrow{OH^-} Alkylene\,C<(N=N) + C(\equiv N)-NH-NO_2$$

وقد قام نفس العالم Mc-Key ، Hatton ، G.W.Taylor بتحضير عدد من أملاح نتروسياناميد بواسطة تأثير الكلوريدات لعدد من المعادن على ملح الفضة في المذيبات الملائمة أو بواسطة تفاعل كربونات عدد من المعادن المختلفة

مع محلول من نترو سياناميد في أسيتو نتريل ووجد بعد ذلك أن بعضاً من هذه الأملاح له ميزات بدء .

إلا أن معظم هذه الأملاح لا ينصح بها للاستخدام العملي ، وذلك لأن حساسيتها للارتطام تكون منخفضة جداً (فهي لا تنفجر بواسطة سقوط وزن 5 كغ من ارتفاع 300 سم) .

ويؤكد Harris أنه فقط أملاح نترو سياناميد التالية هي التي تمتلك حساسية عظمى ويمكن اعتبارها ذات قيمة عملية وهذه الأملاح هي : البوتاسيوم ، القصدير ، الرصاص ، الباريوم و نترو سياناميد الفضة . وبالمقارنة مع تجارب Grant و Tiffany ، يقر Harris أن نترو سياناميد الفضة والباريوم تظهر قدرة بدئية تشابه قدرة مزيج مؤلف من 20:80 من فلمينات الزئبق وكلورات البوتاسيوم ، إلا أنها أضعف من قدرة مزيج من آزيد الرصاص Styphnat الرصاص ، ويمكن التوصل لهذا من خلال الجدول (38) الذي قدمه Harris

TABLE 38

Primary explosive	Minimum initiating charge necessary for explosion of 1.25 g of tetryl	Sand crushed per g
Lead azide–lead styphnate (80 : 20)	0.15	110
Diazodinitrophenol–potassium chlorate (75 : 25)	0.25	103
Mercury fulminate–potassium chlorate (80 : 20)	0.40	83
Silver nitrocyanamide	0.45	91
Barium nitrocyanamide	0.50	80

وعلى الرغم من ميزاتهم البدئية الواعدة ، فإن أملاح نترو سياناميد لا تعتبر بذي أهمية وذلك بسبب قابليتها الاسترطابية العالية . فمثلاً ، وبسبب استرطابيته فإن ملح الرصاص tetra hydrated المجفف هوائياً لا ينفجر بواسطة سقوط وزن 5كغ من ارتفاع 325 سم .

إلا أنه بعد أن يجفف فوق بيركلورات المغنيزيوم ينفجر بنسبة 100 ٪ بواسطة

السقوط من ارتفاع 15 سم بينما ينفجر ملح الرصاص اللامائي بواسطة السقوط من ارتفاع 10 سم .

أملاح نتروفينول

بكرات الرصاص

لقد تم التحدث عن عدد من أملاح حمض البكريك في المجلد رقم (1) . تمتلك بعض أملاح بولي نترو فينول وأملاح المعادن الثقيلة ميزات بدئية . ونذكر هنا واحدة من أول المواد المصروفة والتي تعتبر من هذا الصنف وهي بكرات الرصاص ، إذ أن حساسيتها العالية لتأثير الارتطام الميكانيكي ، قد أظهرت صعوبات في استخدامها العملي .

وقد قام T.urbański و Kruszyńska بإجراء دراسة مقارنة لحساسية ارتطام بكرات الرصاص ومواد انفجارية بدئية أخرى ، فقد وجدوا أن بكرات الرصاص هي أكثر حساسية من أي مادة أخرى ، كذلك تفحصوا تفكك بكرات الرصاص على سطح معدني ساخن وعند التماس مع السطح المعدني المسخن إلى 341 ْم ، ينفجر بعد مرور 3 ثواني وعند تسخينه إلى الدرجة 370 ْم ينفجر بعد مرور (1) ثانية . ومن هذه النتائج ، حسب العلماء القدرة التنشيطية للتفكك الحراري الذي يؤدي إلى انفجار هذه المادة وحصلوا على القيمة 55.6 كيلو كالوري / مول .

وخلال الحرب العالمية الأولى ، استخدم الألمان وعلى مستوى ضيق تراكيب الكبسولات الحاوية على بكرات الرصاص المعدة من أجل هذا الغرض تم إنتاجها حسب الطريقة التالية حيث يسكب في مفاعل من الستانلس ستيل مزود بمحراك من النموذج المستخدم من أجل تحضير آزيد الرصاص ومواد بدئية أخرى (الشكل

49) كمية 8 لتر من محلول حاوي على 1.44 كغ من نترات الرصاص و15 لتر من ماء الثلج ، بعد ذلك تضاف 15 لتر من المحلول الحاوي على 1.5 كغ من حمض البكريك ، وخلال التفاعل يجب الاحتفاظ بدرجة الحرارة بين 6 و 10°م وبما أن درجة الحرارة ترتفع مع ترسب بكرات الرصاص ، فإنه يتوجب سكب 7 – 8 لترات أخرى من ماء الثلج إلى المفاعل.

ويتم هذا بعد مرور بضعة دقائق من بدء ترسب البكرات ، وبعد أن تنقضي فترة 4 ساعات يصفق السائل من أعلى ناتج الترسيب ، وينقل الأخير إلى مرشح قماشي ويغسل بالكحول (10 لتر) الذي يضاف إليه محلول مائي من نترات الرصاص (500 مل من نسبة 30 ٪ من المحلول) وذلك لتجنب إذابة وانحلال بكرات الرصاص خلال عمليات الغسل ونتيجة ذلك يستحصل على 2.2 كغ من المنتج من كل دفعة . إن الناتج الترسيبي البلوري الناعم جداً لبكرات الرصاص والذي يأخذ مع الماء الشكل العجيني ، يجفف بعد ذلك لمدة أربعة أيام ويتم هذا بداية في درجة الحرارة 40°م وأخيراً عند الدرجة 60 °م ، والمنتج المجفف بهذا الشكل يغربل عبر غربال دقيق بنسبة 600 شبكة لكل سم^2 ، بعدئذ يمزج الرصاص مع كرومات الرصاص والسليكون .

ستيفنات الرصاص Lead Slyphnate

$$\left[O_2N\text{-}C_6H(O)(O)(NO_2)_2 \right]^{2-} \; Pb^{2+}.H_2O \qquad (I)$$

يعرف Lead tri nitro resorcinate أو Lead Slyphnate

ستيفنات الرصاص تحت أسماء Bleitrizinate ، Trizinnate في ألمانيا و Teneres في الاتحاد السوفياتي .

وغالباً ما يحضر بواسطة إضافة محلول من نترات الرصاص إلى واحد من ستيفنات المغنزيوم . ويعتبر الأخير مادة ذوابة وملح قاعدي ضعيف لـ tri nitro resorcinate .

إن استخدام الأملاح الملائمة وكذلك تطبيق الشروط المناسبة (مثل درجة PH، درجة الحرارة ، معدل والتواتر في إضافة المواد الخام) هو أمر هام وذو قيمة وذلك لأن الأملاح غير الملائمة والشروط غير المناسبة قد تؤدي وبسهولة إلى تشكل ستيفنات الرصاص القاعدي والذي يمتلك بشكل ملحوظ ميزات بدء أضعف .

يتشكل الملح القاعدي بواسطة تفاعل خلات الرصاص مع الصوديوم أو مع ستيفنات المغنزيوم .

إن التركيب الكيماوي للأملاح القاعدية المتشكلة يعتمد على شروط التفاعل وعادة ما يكون للملح القاعدي الصيغة البنوية (II) المماثلة للملح ثنائي القاعدة dibasic .

OPb OH
O_2N — NO_2 — OPb OH — NO_2

$\left[O_2N \ldots O \ldots NO_2 \ldots O \ldots NO_2 \right]^{2-} Pb^{2+} . pbO . 1.5\ H_2O$

II **III**

$\left[O_2N-C_6H(NO_2)_2(O)_2 \right]^{2-} \; Pb^{2+} . Pb(OH)_2$

$O_2N-C_6H(OPbOH)(NO_2)(OH)(NO_2)$

(IV)　　　　　　　　(V)

إن Griess الذي تعامل مع نفس الملح عزا للملح البنية والتركيب (III) ، وحسب رأي Zingaro فإن الملح ثنائي الأساسي II قد يحضر بواسطة الإضافة البطيئة لمحلول ستيفنات في 2 ٪ من محلول هيدروكسيد الصوديوم عند الدرجة 65 – 70 ْ م إلى محلول مائي من نترات الرصاص كذلك يؤكد Zingaro أن البنية والتركيب ممكنة من أجل هذا الملح . وأخيراً هناك إمكانية لتشكل ملح أحادي القاعدة ومن المحتمل أن يتم ذلك مع الصيغة والتركيب (V)

يمكن تحويل الأملاح القاعدية إلى أملاح متعادلة بواسطة التأثير المضبوط لحمض النتريك ، وللملح المتعادل لون بني مائل للأحمر وهو لون مميز ، بينما الأملاح القاعدية تكون صفراء .

يكون ستيفنات الرصاص (الملح المتعادل) غير ذواب بشكل عملي في الماء (0.04 غ في 100 مل من الماء وفي الدرجة 15 ْم وفي معظم المذيبات العضوية . كما أنه يكون مستقر جداً في درجة حرارة الغرفة وعند درجات الحرارة المرتفعة (مثل الدرجة 75 ْ م) وهو إلى جانب ذلك ليس مادة مسترطبة وفي الجو الرطب ، وعند درجة حرارة الغرفة يمتص فقط 0.05 ٪ من الماء ، ويبلغ وزنه النوعي 3 لتر وكثافته الظاهرية تبلغ 1.0 – 1.6 .

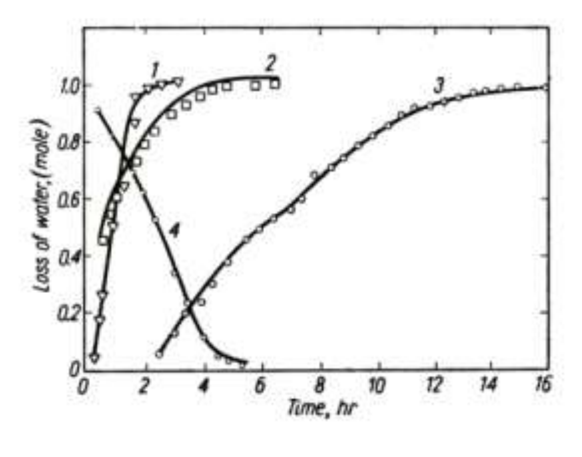
وقد قدم Herz طريقة لتحضير ملح متعادل ، ويعتقد أن الملح اللامائي يتبلور من محلول مائي وحسب رأي علماء آخرين (مثل Z ingaro) يُشك في أن يتشكل ملح لا مائي في شروط كهذه .

وقد قام Zingaro كذلك بفحص إزالة تميؤ Slyphnate الرصاص المتعادل (I) وقد وجد أن إزالة التميؤ الكاملة قد تتأثر بواسطة تسخين المادة عند الدرجة ْ115م لمدة 16 ساعة ، وعند درجات حرارة عالية (135 – 145 ْ م) يحدث إزالة التميؤ بسرعة كبيرة (الشكل 54) .

ويؤكد Stettbacher أنه في الجو الرطب يمتص ستيفنات الرصاص اللامائي الماء ليعيد تشكيل هيدرات وهذه الملاحظة أكد عليها Zingaro في الشكل 53 . كذلك أوضح Zinger أن ستيفنات الرصاص المتعادل والذي يكون برتقالي اللون يتفاعل مع البيريدين في الدرجة ْ50م ليشكل إبر صفراء وشاحبة اللون بعد مرور حوالي ساعة واحدة ، ويعتبر هذا منتج إضافي جزيئي مؤلف من ½ جزيء من البيريدين إلى (1) مول من ستيفنات الرصاص القاعدي

$$C_6H_5(NO_2)_3OH(OPbOH).1/2\,C_5H_5N$$

يتبلور الملح المتعادل مع جزيء واحد من الماء (حسب رأي نفس العلماء من أمثال Rinkenback أو مع نصف جزيء من الماء ، والذي يفرض تأثيراً محبباً على حساسية المادة للارتطام ، وهذه الحساسية تكون ضئيلة نوعاً ما



الشكل 53

ويؤكد Wallbaum أن رقم اختبار السقوط يبلغ 23 سم من أجل وزن 1كغ بينما ينفجر فلمينات الزئبق بواسطة السقوط من ارتفاع 8 – 10 سم والرقم المماثل

والمرافق لآزيد الرصاص يبلغ 23 سم ، وقد أظهرت أبحاث ودراسات T.urbanski و Kruszyńska أن ستيفنات الرصاص (الملح المتعادل) ينفجر بواسطة اختبار السقوط لوزن 2كغ وبهذا يتم التوصل للقيمة 5.0 كغ / سم^2 بينما ينفجر بكرات الرصاص عند مقدار 0.04 كغ / سم^2 .

تبلغ درجة اشتعال ستيفنات الرصاص كما فحص Hailes تفكك هذه المادة ضمن درجة حرارة تتراوح من 200 إلى 228°م وقد اشتق Garner و Gomm و Hailes الموازنة التالية من أجل منحني التفكك .

$$ct^m = P$$

حيث : P = الضغط الذي تكشفه منتجات التفكك .

c = الثابت .

t = درجة الحرارة .

m = الأس (القوة الجبرية) مع قيم تتراوح من 0.88 إلى 04.43

كذلك قام Tompkins و Young بدراسة تفكك المادة عند درجات حرارة تتراوح ما بين 195 و 229 ْم كما يبدأ التفكك الانفجاري في درجة حرارة تزيد عن 235 ْم . تظهر منحنيات التفكك عند درجات حرارة مختلفة وهي موضحة في الشكل54 . وتأخذ حركية الموازنة الصيغة التالية :

$$p = k (t – to)_2$$

حيث : p = الضغط الذي تكشفه منتجات التفكك .

k = ثابت النسبة .

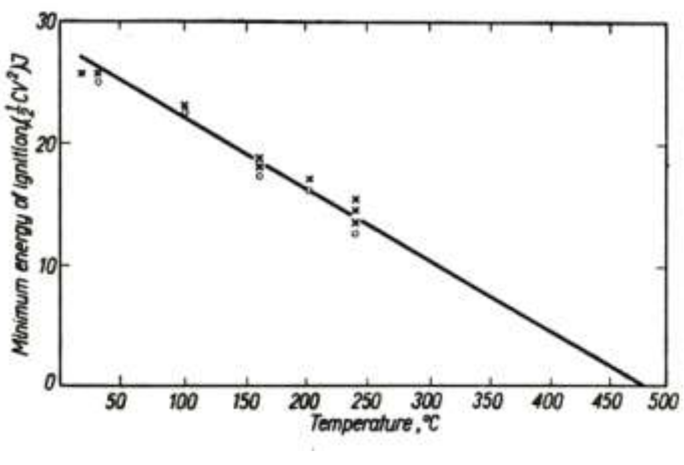
t = الزمن .

to = الزمن والذي يقارب 10 دقائق مشيراً إلى نهاية العملية .

تبلغ الطاقة التنشيطية للتفكك حسب رأي H ails 46.7 كيلو كالوري /مول ، وحسب رأي Tompkins و Young 33 كيلو كالوري / مول ، وحسب رأي T.urbański و Kruszyńska 42.2 كيلو كالوري / مول

يؤكد كل من Tompkin و Young على صحة رقم Zingaro الخاص بالطاقة التنشيطية لإزالة تميؤ Styphnate الرصاص والبالغ 13 كيلو كالوري / مول . تحدث الانقلابات في المنحنيات (A و B) بعد تفكك حوالي 30 ٪ من المادة وتكون نقاط تعيين الفترة المسرّعة قطعية مكافئة تقريباً . وغالباً ما تتألف آلية التفكك من التنويّ (تكوّن النوى على سطح متحول الطور) لشبه الحبيبات عند الحواف وتدرج (تقدم) التفاعل إلى الحبيبات بسطح بيني غير متماسك . وقد أوضح Evans و Yuill أن ستفانات الرصاص قد يشتعل بواسطة الضغط الأديباتي للهواء (الضغط الكاظم للحرارة) وتبلغ درجة الحرارة المحسوبة 660 ْم بينما استخدم Bryan و Noonan الهليوم كغاز محيط بـ الستفانات ووجد أن الطاقة اللازمة لحصول على الضغط اللازم والضروري من أجل اشتعال المادة هي 0.046 كيلو كالوري / سم^2 .

كذلك تفحص Mc Auslan اشتعال ستفانات رصاص بواسطة الإشعاع بالضوء الكثيف لشرارة منبعثة من جهاز تفريغ كهربائي والطاقة الضوئية اللازمة لإشعال Styphnate الرصاص للوصول إلى الانفجار كانت J 29 . درس كذلك هذا العالم العلاقة بين طاقة الضوء اللازمة لإشعال ستفانات الرصاص ودرجة حرارة المادة .



الشكل 55

وقد حصل على خط بياني مستقيم كما في الشكل (55) كما أعطى الاستكمال بالاستقراء لدرجة حرارة 480 ْم من أجل طاقة ضوئية تبلغ صفر ، هذه القيمة هي أعلى من قيمة درجة حرارة الاشتعال لستفانات الرصاص غير المشع .

كذلك وجد Kaufman أن ستفانات الرصاص يكون مقاوماً وبشكل استثنائي للإشعاع النووي ، وبعد مرور 60 ساعة لا يعطي الإشعاع y القوي من 198Au (يبلغ الإشعاع النووي 10 r^{o} لكل ساعة) أي تغيير في المادة . وقد كان حجم الغاز المنبعث بعد مرور 90 يوماً حوالي 0.12 مل / غ فقط .

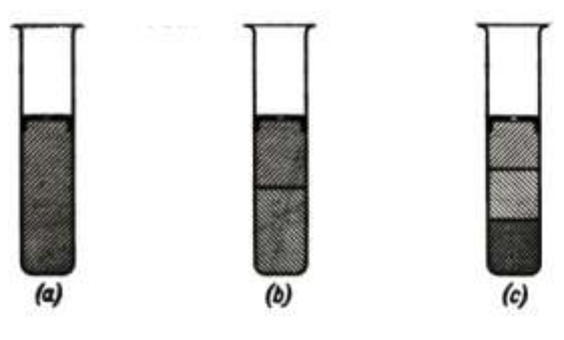
إن قابلية الاشتعال العالية بواسطة التأثير المباشر للهب أو الشرارة الكهربائية ميزة خاصة بستفانات الرصاص . وقد كان أول من درس حساسية الأملاح لجهاز تفريغ الكهرباء الساكنة كل من Barcikowski ، Dobrzyński و Kielczewski في عام 1938 .

أكد هذه الصيغة والميزة عدد من العلماء نذكر منهم Hartmann ، Nagy و Brown ، Morris و Taylor و Hall ، وقد أصبح من الواضح أن عدداً من الحوادث التي سبب اشتعال ستفانات الرصاص خلال عمليات التجفيف ، السكب ، التحرك ، التحريك ، . . . الخ ، قد حدثت نتيجة لتفريغ الكهرباء الساكنة المتراكمة .

وقد فشلت المحاولات الكثيرة لخفض حساسيته بواسطة إضافة الغرافيت واستمر ستفانات الرصاص في كونه خطراً من حيث المعالجة والتعامل ، وهناك اهتمام خاص بالتأريض الحذر لكل أجزاء المعمل الذي يُعالج فيه ستفانات الرصاص الجاف . لذا يجب أن تكون الأرضيات في أبنية المصانع مغطاة بالإسفلت أو مصنوعة من مادة ناعمة مثل (البلاستيك) وحاوية على الغرافيت أو الألمنيوم لجعلها أرضية موصلية كهربائياً .

عندما لا يتجنب العمل اليدوي لستفانات الرصاص فإن العامل يجب أن يقف فوق لوح مغطى بالقماش ومشبع بمحلول من كلور الكالسيوم .

ولمنـع حـدوث الجفاف الزائد والمفرط فـي الجـو المحيط تستخدم أقمشـة رطبـة وتعلق حول المبنى أو تستخدم معدات وأجهزة ترطيب للهواء .



الشكل 56

والإجراء الأكثر حداثـة هو تقديم هواء مؤين بواسطة أمـلاح نشيطة إشـعاعيا إلى داخل المبنى .

إن ستفانات الرصـاص يعتبـر مـادة انفجاريـة ضـعيفة بسبب محتواهـا المعدنـي العالي (44.25 ٪) ويبلغ معدل الانفجار :

عند كثافة 0.93 2100 م / ثا

عند كثافة 2.6 4900 م / ثا

عند كثافة 2.9 5200 م / ثا

كمـا أنـه مـادة ضـعيفة جداً إذا مـا اسـتخدم مـادة انفجاريـة أوليـة حتـى أن كميـة 1.0غ منه تفشل في بدء بنتريل Penthrite مضـغوطة تحت ضـغط 2000 كـغ / سم^2 ، لذا فإنه لا يستخدم من أجل ملئ الكبسولات ويقتصـر اسـتخدامه علـى :

(a) كبسولات الاشتعال غير القابلة للصدأ أو ما تدعى باسم (Sinoxyd)

(b) الإضافة إلى آزيد الرصاص في المفجرات من أجل تسهيل الاشتعال .

(c) كطبقة تغطية لحماية آزيد الرصـاص من ثاني أكسيد الكربون ولتسـهيل الاشتعال الشكل (56) .

تصنيع ستفانات الرصاص :

في الطريقة المستخدمة في Wolfratshausen يحضر بداية محلول من ستفانات المغنيزيوم بإضافة مستعلق (وهو بشكل جزئي محلولي) مؤلف من 120 كغ من tri nitro resorcinol في 350 لتر من الماء إلى 20 كغ من أكسيد المغنيزيوم . ترتفع درجة الحرارة بشكل تلقائي بسبب التفاعل ولكن يجب رفعها بواسطة التسخين إلى الدرجة 60 ْم والمحلول المستحصل عليه يرشح من خلال مرشح قماشي ويخفف بالماء إلى حد وزن نوعي يبلغ 1.043 (B é 6ْ) ويسكب في حوض يسمح له فيه بالتوقف لمدة 10 ساعات , بعد ذلك تنخفض درجة الحرارة إلى 25 – 30 ْم .

ومن محلول ستفانات المغنيزيوم المحضر بهذا الشكل ، يصفق 86.4 لتر من السائل مع ترك الطبقة السفلى التي يُجمع فيها الراسب . يسخن هذا المحلول إلى الدرجة 60 ْم بينما لا يزال التحريك مستمراً و 22.7 لتر من 34 ٪ من محلول نترات الرصاص ذات الوزن النوعي 1.274 (B é 31ْ) تسكب بعد ذلك إلى المحلول خلال فترة 20 – 30دقيقة ، بينما يستمر التحريك بسرعة كبيرة قد الإمكان إلى الدرجة 25ْم وعندما يتم التوصل لدرجة الحرارة هذه يتوقف المحراك ويسمح للراسب المترسب من ستفانات الرصاص أن يستقر ويهدأ . بعد ذلك يصفق السائل من فوق الراسب ويغسل الأخير أولاً خارج المفاعل بواسطة تيار من الماء ويُنقل إلى مرشح قماشي حيث يغسل ثانية كما هو الحال بالنسبة لبقية المواد الانفجارية الأولية الأخرى ، ومن الكميات المذكورة أعلاه للمواد الخام يستحصل على 8 كغ من آزيد الرصاص .

يجفف المنتج في مجفف (وذلك كما ذكرنا بالسبة لفلمينات الزئبق) في درجات حرارة تتراوح من 65 إلى 70 ْم على شكل دفعات مؤلفة من 1.2 كغ ، وبعد ذلك يغربل كما ذكرنا أعلاه .

ويظهر التحليل الغربالي للمنتج الأحجام التالية للبلورات :

على غرابيل بفتحة (ثقوب) 0.1 ملم تم حجز واستبقاء 8 ٪ من المادة .

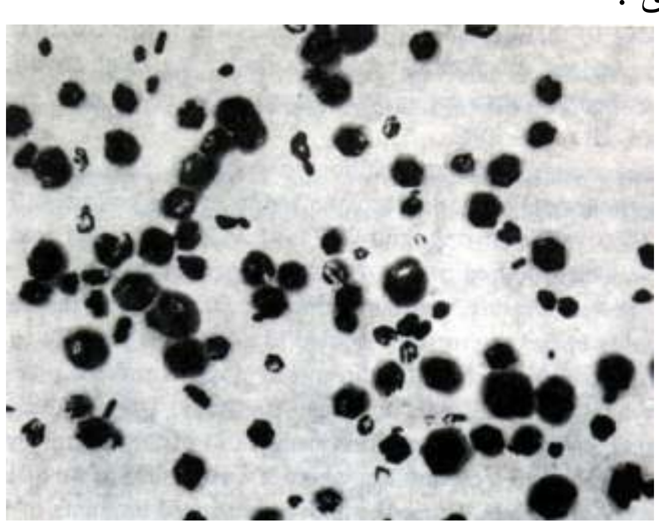
على غرابيل بفتحة (ثقوب) 0.075 ملم تم حجز واستبقاء 33 ٪ من المادة .
على غرابيل بفتحة (ثقوب) 0.060 ملم تم حجز واستبقاء 32 ٪ من المادة .
على غرابيل بفتحة (ثقوب) 0.040 ملم تم حجز واستبقاء 18 ٪ من المادة . و 9 ٪ من المادة مرت خلال الثقوب .

وفيما يخص بقايا ومخلفات ستفانات الرصاص فإن تخرب وتدمر بواسطة إضافة زيادة من كربونيت الصوديوم وبعد ذلك يترسب معظم الرصاص ككربونيت ويتشكل محلول من ستفانات الرصاص .

يعالج هذا المحلول بعدئذ ببرادة الحديد ويحمض بواسطة حمض الكبريت ويحدث اختزال لمجموعات النترو وتتوقف المادة عن كونها خطرة .

الطريقة المستثمرة لتحضير ستفانات الرصاص (حسب رأي Meissner) :

يمكن إجراء التحضير المستمر لـ ستفانات الرصاص بنفس المعدات التي تستخدم في تحضير آزيد الرصاص (الشكل 50) بعد أن ينظف الجهاز وتُغير مقاييس التدفق .



الشكل 55

ومن أجل هذا الإنتاج ، يحتاج الأمر إلى مواد بداية (أولية) مثل : Tri nitro resorcinol وأكسيد المغنيزيوم ليشكل ستفانات المغنزيوم ونترات

الرصاص وكل هذه المواد تذاب في الماء المقطّر .

إن درجة حرارة الترسب في هذا الإنتاج تكون إلى حد ما أعلى من درجة حرارة تصنيع آزيد الرصاص من النوع التجاري (الصناعي) ، وكل العمليات الأخرى تشابه العمليات التي ذكرت مسبقاً ، وكل بلورات ستفانات الرصاص المستحصل عليها بهذه الطريقة هي ذات شكل كروي . الشكل (57) .

ستفانات أخرى **Other Styphnate**

درس Tompkins و Young التفكك الحراري لستفانات الباريوم ووجد أنه مشابهاً لتفكك هيدرات ستيفنات الرصاص الشكل (54) .

إن نقطة انقلاب منحني التفكك تحدث بعد تفكك 50 ٪ من المادة وتبلغ طاقة التفكك 36.5 كيلو كالوري /مول .

وحسب رأي T.urbański و Kruszyńska فإن لـ ستيفنات الثاليوم ميزات مشابهة لميزات ستيفنات الرصاص ، ويكون الأول أكثر حساسية للارتطام أكثر من الأخير ، إلا أن حساسيتها لدرجة الحرارة تكون متشابهة والتماس مع سطح معدني مسخن إلى الدرجة 351°م يؤدي إلى الانفجار بعد 1 ثانية وتبلغ الطاقة التنشيطية للتفكك الحراري حوالي 80 كيلو كالوري / مول .

Lead Di nitro resorcinate :

$$\left[C_6H(O)_2(NO_2)_2 \right]^{2-} Pb^{2+}$$

تحضر هذه المادة بتأثير المحلول الساخن من نترات الرصاص على محلول

من ثاني نترو ريسورسينات الصوديوم ، يترسب ملح الرصاص بينما يبرد المحلول .

ويشتعل ثاني نترو ريسورسينات الرصاص من اللهب المباشر بسهولة ويحترق بسرعة كبيرة ، كما أن مفعوله (تأثيره) البدئي يكون أضعف من تأثير البدء لـ ستيفنات الرصاص وهو أقل حساسية للارتطام والاحتكاك أكثر من ستيفنات ، لذا فقد استخدم كمكون لتراكيب الكبسولات وهو ذو قيمة وذلك لأنه أكثر أماناً في أثناء المعالجة والتعامل معه أكثر من ستيفنات ، وقد درس تحضير ثاني نترو ريسورسينول في المجلد الأول .

أملاح نتروزو فينول :

يتشكل نتروزو فينول بسهولة كبيرة بواسطة تأثير حمض النتروز على الفينول، ويكون لبعض أملاح المعادن الثقيلة ميزات بدء ضعيفة وهي : ثاني نتروزوفينات الرصاص وثلاثي نتروزو فلورو جلوسينات الرصاص ، وبسبب السهولة التي يشتعل فيها تحت تأثير اللهب ، فقد استُخدم ثاني نتروزو ستفانات الرصاص في تصنيع وتحضير تراكيب الكبسولات نسبياً من أجل الاشتعال بواسطة اللهب أو الشرارة . أما مساوئه فهي : الاستقرارية المنخفضة نسبياً إذ أن التسخين إلى الدرجة °120م يسبب انفجاراً بعد مرور 2ساعة وبعد مرور 10 أيام من التسخين في الدرجة °80م يحدث تفكك .

أملاح نيترأمين

$$H_2C\begin{cases} NH - NO_2 \\ NH - NO_2 \end{cases}$$

حضر كل من T.urbanski و Piskorz و Mazur عدداً من أملاح ميثيلين ثاني نيترأمين :

وقد وجدوا أن أملاح الفضة والرصاص لها ميزات بدء . ويوضح الجدول

التالي درجات حرارة اشتعالها والحساسية للارتطام :

الجدول 39

الملح	درجة حرارة الاشتعال	50 ٪ من الانفجارات عند سقوط وزن 2 كغ من ارتفاع :
الفضة	195˚م	10 سم
Plumbous	213˚م	12 سم

أملاح إيزو نيترأمين (نيتروزو هيدروكسيل الأمين)

يقترح T.urbański ، Zacharewicz و Pietrzyk استخدم بعض أملاح methylene di – iso nitramine salts لـ $(CH_2)(N_2O_2H)_2$ كمواد انفجارية أولية .

وقد حضر ملح الصوديوم لـ methylene di – iso nitramine من قبل Traube من الأسيتون وأكسيد النتريك بوجود كحولات الصوديوم وذلك حسب سلسلة التفاعلات التالية :

$$CH_3COCH_3+4NO+2C_2H_5ONa \rightarrow CH_3CO\,CH(N_2O_2Na)x + 2C_2H_5OH \quad (14)$$

(I)

والمنتج (I) المحضر بهذه الطريقة يخضع للحلمه في الماء .

$$CH_3CO\,CH(N_2O_2Na)_2 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + CH_2(N_2O_2Na)_2 \quad (15)$$

ويتشكل ملح الصوديوم methylene di – iso nitramine (II) وفي المحلول المائي يترسب هذا مع أملاح المعادن الثقيلة وبعض هذه الأملاح (مثل ملح التاليوم) لها ميزات مواد البدء الضعيفة .

إن بنية وتركيب هذه المركبات قد بقيت غامضة لمدة طويلة . وقد حدد

Traube البنية المجموعة ايزو نيترأمينو ولكن في دراسة لاحقة وجد أن إيزو نترمين ومشتقات نيتروزو هيدروكسيل أمين والتي حضرها بواسطة تأثير حمض النيتروز على مشتقات هيدروكسيل الأمين β كانت مطابقة ومماثلة ، ولكنه لم يتوصل من هذا لأي نتيجة محددة خاصة ببنية وتركيب ايزو نيترأمين على الرغم من أنه بواسطة تصنيع حمض ايزو نيتر أمينو ايزو بوتريك . برهن Gomberg على أن البنية لنيتروزو هيدروكسيل أمين هي من مجموعة ايزو نيترأمينات . بيّن Hantzsch أن الأيزو نيترامين كمركبات إما لها البنية التي قدمها Traube (I) أو بنية نتروزوهيدروكسيل الأمين (II a) .

R — N — N — OH (حلقة N–O–N) **(I)**

R — N — OH ، N–NO **(II a)**

والتي من أجلها تكون الصيغة tautomeric (II b) ممكنة .

R — N ⟶ O ، N = N — OH **(II b)**

ويوضح Hantzsch الرأي الذي يقول أن الهيدروجين النشيط والفعال في إيزونترأمين يتحد دوماً مع ذرة الأكسجين ، بينما في نترأمين قد يتحد بصيغ تعديلية tautomeric مختلفة إما مع النتروجين أو مع ذرة الأكسجين .

وفي ضوء دراسات Angeli التي تؤدي إلى نتيجة مفادها أن مجموعة آزوكسي لها البنية غير التمثيلية وليس كما هو مفترض . و لا يبدو أنه من الممكن قبول البنية المتماثلة لمجموعة إيزو نيترأمين .(I) .

(— N = N —) (حلقة مع O)

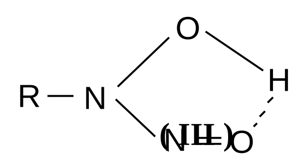
وقد توصل Hantzsch و Strasser إلى هذه الخلاصة وحدد بنية

نيترو بنزيل – N – نيروزو هيدروكسيل أمين لأستيرات نيترو بنزيل إيزو نيترأمين

أو $O_2N.C_6H_4CH_2N(OK)NO$ **(II a)**

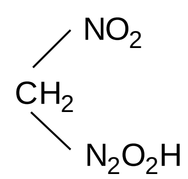
$O_2N.C_6H_4CH_2(NO)NOR$ **(II b)**

إلا أنه عند دراسة والبحث في الطيف الامتصاصي فوق البنفسجي لميثيلين ثاني ايزو نيترأمين ، فشل R.N.Jones و Thorn في تحديد وتعيين رابطة مميزة لمجموعة نتروزو . وقد تم قبول هذا كدليل ضد بنية نيتروزو هيدروكسيل أمين لهذه المركبات ومن جهة أخرى يكون لأستير الميثيل methlene di-iso nitramine بنية مطابقة ومماثلة لمركب النترو ، وقد برهن وأكد كل من Garmack و Leavitt أن غياب رابطة مجموعة NO في الطيف فوق البنفسجي لمشتق نيتروزو هيدروكسيل أمين والذي حضره Casen و Prout يُعزى لوجود رابطة الهيدروجين .



وهذه الرابطة لا يمكن أ تتواجد بالطبع في الأستير الذي تظهر فيه رابطة مميزة لمجموعة نتروزو وقد وجد Urbanski و Piskorz أن ميزات ملح methlene di-iso nitramine تختلف وبشكل واضح عن ميزات ملح methylene di nitramine وأكدوا أن methlene di-iso nitramine ليس التعديل المماثل كيماوياً tautomeric لميثيلين ثاني نيترأمين . وفي أحدث الدراسات التي قاموا بها أكدوا أن البنية نيتروزو هيدروكسيل أمين لإيزو نيتر أمين يتم التأكد منها بواسطة فحص الطيف الامتصاصي للأشعة تحت الحمراء ، وتحت تأثير المحاليل المائية للأملاح الذوابة في المعادن الثقيلة يعطي ملح الصوديوم لـ methlene di-iso nitramine ناتجاً ترسيبياً من أملاح هذه المعادن ويقترح كل من

T.urbański و Zacharewicz و Pietrzyk استخدام أملاح معادن ثقيلة معينة كمواد بدء وقد حددت بعض الميزات الهامة بواسطة ملح Thallous $(CH_2N_2O_2Ti)_2$ ، وفي دراسة أخرى درس T.urbanski و Wesolowski أملاح نيترو ميثيل ايزو نيتر أمين .



وحسب رأي Traube فإن ملح الصوديوم ذو التعديل aci-modification لهذا المركب يستحصل عليه بواسطة تأثير أكسيد النتريك على ملح الصوديوم لنتروميتان بوجود كحوليت الصوديوم :

$$CH_2 = NOONa + 2NO + C_2H_5ONa \longrightarrow CH_2\begin{cases} NOONa \\ N_2O_2Na \end{cases} + C_2H_5OH \quad (III)$$

تبدو بعض الأملاح المعدنية الثقيلة لنيترو ميثيل أيسو نيتر أمين وكأنها تمتلك ميزات بدء والتي تضعف بشكل واضح بوجود مجموعة النترو . لذلك فإن الأملاح المعدنية من النموذج (III) هي مواد بدء أضعف من الأملاح المعدنية المرافقة (المماثلة) لـ methylene di - iso nitramine .

أملاح حمض ميتازونيك :

إن حمض ميتازونيك هو نيترو أسيت ألدوكسيم :

$$\begin{array}{l} CH_2\ NO_2 \\ | \\ CH = NOH \end{array}$$

وللتعديل aci-modification الصيغة التالية :

$$\begin{array}{l} CH = NO\ OH \\ | \\ CH = NOH \end{array}$$

وقد تم إنتاجه بواسطة تأثير هيدروكسيد الصوديوم على نيترو ميتان في درجة حرارة مرتفعة (Friese و Steinknof و Kirchhoff) وقد وجد Urbański و Kowalczyk أن بعضاً من الأملاح المعدنية الثقيلة لهذا المركب لها ميزات بدء ضعيفة وبأن حمض ميتازونيك نفسه هو مادة انفجارية ضعيفة نوعاً ما . يبلغ التمدد في الكتلة الرصاصية 240 سم^3 .

أملاح حمض الأوكساليك :

كما لاحظ بداية Berthelot في عام 1883 فإن بعض أملاح حمض الأوكساليك (مثل أوكسالات الزئبق و أوكسالات الفضة) لها ميزات الانفجارية الأولية . هذه المجموعة من مواد البدء ليس لها تطبيقاً عملياً ، إلا أنها ذات أهمية من وجهة نظر نظرية وذلك بسبب حقيقة أن الموازنة العامة لتفكك الأوكسالات هي :

مادة صلبة A ⟵ مادة صلبة B + غاز C

وبهذا يشابه تفكك الآزيدات . وهناك العديد من الدراسات حول أوكسالات الفضة $Ag_2C_2O_4$. ويؤيد Macdonald و Hinshelwood موازنة Berthelot والتي يكون حسب هذه الموازنة فقط منتجات تفكك أوكسالات الفضة هي فضة معدنية و CO_2 . كذلك وجد Benton و Gunningham أن معدل

التفكك الحراري لأوكساليت الفضة قد يزداد بواسطة تعرضها المسبق للإشعاع فوق البنفسجي . وفي أثناء التفكك الحراري لأوكسالات الفضة ، تتشكل أجزاء وقطع من الفضة المعدنية ويؤيد هذا المقاييس الموصلية لـ Macdonald و Sandison أو بواسطة فحوص أشعة x (Griffith) .

كذلك فحص Tompkins التفكك الحراري لأوكسالات الفضة في الدرجة 110 – 130 ْم ، وتفككه حسب رأيه يكون مشابهاً لتفكك آزيد الباريوم . ويظهر أوكسالات الزئبقيك وكأنه يخضع للتفكك بواسطة آلية مختلفة نوعاً ما مع تشكل أوكسالات الزئبقيك والزئبقوز كمنتجات وسيطية (متوسطة) قبل حدوث كامل التفكك (Prout و Tomkins) .

البيروكسيدات :

إن المميزات الانفجارية لبيروكسيدات قد لفتت الأنظار لفترة طويلة وذلك بسبب ميزاتها البدئية بشكل أساسي وخاصة في فراغ محصور حتى يمر الاحتراق بسهولة إلى التفجير ، وعلى الرغم من هذا فإنه ولا واحدة من بيروكسيدات له تطبيق عملي والبعض منها يكون غير مستقر والأخرى تكون طيارة جداً وكلها ذات حساسية عالية للارتطام والاحتكاك مثل بيروكسيد الأسيتون المحضر بسهولة بواسطة تأثير بيرسلفات البوتاسيوم على الأسيتون بوجود حمض الكبريت والذي يمتلك حسب رأي T.urbański ضغطاً تجارياً عالياً ويكون طياراً بشكل كبير في درجة حرارة الغرفة ، وفي وعاء مفتوح تفقد طبقة رقيقة من المادة نصف وزنها في

H_3C , H_3C — C — (O—O) , (O—O) — C — CH_3 , CH_3

غضون حوالي 3 أشهر .

وتحدد Chemisch . T.echische Reichsanstalt معدل انفجار

بيروكسيد الأسيتون في أنبوب بقطر 6.3 ملم . وقد وجد أن المعدل يبلغ 5190 م / ثا وذلك عندما كان الوزن النوعي 1.6 و 5290 م / ثا عندما كان الوزن النوعي 1.2 .

إن البيروكسيد الذي له تطبيق عملي والذي كان موضوع العديد من الدراسات المكثفة هو بيروكسيد هكسا ميثيلين ثاني الأمين أو ما يسمى بـ HMTD وهو مادة بدرجة انصهار 145 ْم وذو صيغة محتملة تكون كما يلي :

$$N\begin{cases} CH_2-O-O-CH_2 \\ CH_2-O-O-CH_2 \\ CH_2-O-O-CH_2 \end{cases}N$$

(I)

$$\begin{matrix} O-CH_2 \\ | \\ O-CH_2 \end{matrix} N-CH_2-O-O-CH_2-N \begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}$$

(II)

(1) حسب رأي Baeyer و Villiger أو (II) حسب رأي Girsewald و Siegens .

كان Legler هو أول من حضر هذه المادة بواسطة تأثير بيروكسيد الهيدروجين على أملاح الأمونيوم بوجود فورم الألداهيد . ومؤخراً Girsewald حصل عليه بواسطة معالجة هكسا ميثيلين رباعي أمين بير أوكسيد الهيدروجين ، وفي الوقت الحالي يكون من الصعب التحديد بين هاتين الصيغتين .

ولكن من المؤكد أن المادة تحتوي على مجموعات ميثلين أمينو $N-CH_2$ ومجموعات بيروكسي – O – O – وهذا الرأي قد دعمه ملاحظات T.urbański و Szyc – Lewanska والتي تقول أن حمض النتريك على

هكسا ميثيلين ثاني أمين بوجود نترات الأمونيوم يؤدي إلى تشكل Cyclonite وحمض الفورميك . ويحضر بيروكسيد هكسا ميثيلين ثاني الأمين بواسطة إذابة 14غ من هكساميثلين رباعي الأمين في 45غ من 30 ٪ من بيروكسيد

الهيدروجين في وعاء مبرّد من مزيج من الثلج وملح كلور الصوديوم ، بعد ذلك يضاف 21 غ من حمض الستريك المسحوق إلى المحلول بينما يحتفظ بدرجة الحرارة دون الدرجة ∴ ْم ، وعندما يضاف كامل حمض الستريك يُرج الكل لمدة 3 ساعات عند الدرجة ∴ ْم ويسمح له بالتوقف لمدة 2ساعة في درجة حرارة الغرفة .

يرشح المنتج البلوري الأبيض اللون ويغسل بالماء والكحول للمساعدة على التجفيف في درجة حرارة الغرفة ، ونفس المركب تم تحضيره من قبل Leulier وذلك بواسطة تأثير بيروكسيد الهيدروجين على هكسا ميثيلين رباعي أمين بوجود حمض النتريك ولكن بمردود أقل من الذي حصل عليه بطريقة Girsewald . ويعزو Leulier الصيغة الصحيحة للمادة وذلك كما أشار Girsewald و Siegens .

عملياً يكون بيروكسيد هكسا ميثيلين ثاني أمين غير ذواب في الماء وفي غالبية المذيبات العضوية . وحسب رأي Taylor و Rinkenbach يكون طياراً في درجات حرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة وفي الدرجة ْ75م يتفكك بشكل ملحوظ فاقداً ميثيل أمين .

وفي الدرجة ْ100م يتفكك بشكل كامل بعد انقضاء 24ساعة ، وعندما يغلي في الماء يتفكك ويمر إلى المحلول مع انبعاث الأكسجين ، أما المحلول المائي فإنه يحتوي على الأمونيا ، فورم الالداهيد ، جليكول الإثيلين ، حمض الفورميك وهكسا ميثيلين رباعي الأمين .

وعندما يلقى على سطح معدني مسخن إلى الدرجة 200 ْم ينفجر في الحال أو على سطح في الدرجة 149 ْم بعد مرور 3 ثواني ، وهو إلى جانب ذلك مادة انفجارية قوية ، يبلغ المعدل الانفجاري عند كثافة 0.88 في أنبوب بقطر 5.5 ملم حوالي 4510 م / ثا ، وهو أقل حساسية للارتطام من فلمينات الزئبق (إذ أن سقوط من ارتفاع 3 سم يكون ضرورياً لنشوء انفجار وبوزن 2 كغ بينما بالنسبة

لفلمينات الزئبق يكون السقوط من ارتفاع 2.5 سم كافياً . ولكن كمادة انفجارية هو أقوى من الأخير .

وكمادة بدء يعتبر كذلك أكثر قوة من فلمينات الزئبق وهكذا فإن ثلاثي نيترو التولوين ينفجر بواسطة مقدار ضئيل من بيروكسيد هكسا ميثيلين ثاني الأمين يصل إلى 0.08 غ والمضغوط تحت ضغط 67 كغ / $سم_2$ بينما في حالة فلمينات الزئبق تكون الكمية 0.26 لازمة وضرورية .

وبالنسبة لحمض البكريك والتتريل تكون الكمية 0.05 غ كافية ووافية لإنتاج تفجير بالمقارنة مع كمية 0.21 – 0.24 غ من أجل الفلمينات .

يبلغ وزنه النوعي 1.57 إلا أن كثافته الظاهرية تبلغ فقط 0.66 ويمكن الحصول على الكثافة 0.91 تحت ضغط 170 كغ / $سم^2$ ، ولا يمكن أن يكون عرضة لأن يصبح dead – pressed حتى تحت تأثير الضغط 730 كغ / $سم^2$ وعلى الرغم من ميزاته البدئية ، فإنه لا يوجد لبيروكسيد هكسا ميثيلين ثاني الأمين تطبيق عملي وذلك بسبب استقراره غير الموثوق والمشكوك به .

ومؤخراً ، أوصى به Lefevre و Baranger كعامل مهم في المعالجة الكيماوية لمرض السرطان ، وقد حصلوا على نتائج إيجابية في مجال معالجة السرطان . وهناك بيروكسيد آخر ونعني به رباعي ميثيلين ثاني بيروكسيد وثاني كارباميد والذي يمتلك ميزات مشابهة ، ومن المحتمل أن يكون له البنية والتركيب التالي :

$$CO\begin{matrix} \diagup NH-CH_2-O-O-CH_2-NH \diagdown \\ \diagdown NH-CH_2-O-O-CH_2-NH \diagup \end{matrix}CO$$

استحصل هذا المركب بواسطة تأثير بيروكسيد Siegens و Girsewald الهيدروجين وحمض النتريك على محلول مائي من اليوريا و فورم الألداهيد .

يقترح Spaeth استخدامه كبادئ ، ولكن بدون نجاح عملي لنفس الأسباب وذلك كما هو الحال مع البروكسيدات الأخرى ونقصد بالأسباب المعيقة : الاستقرار غير الكافي والحساسية العالية جداً للمثيرات الميكانيكية .

إن بيروكسيدات والأوزونيدات هي مجموعة واسعة من المركبات التي تتلقى كماً ملحوظاً من الانتباه وذلك لأسباب نظرية وعملية ، وخاصة في صناعة البولمير حيث وجدت البروكسيدات تطبيقا واسعاً كوسيط ومادة وسيطية . إن هذا الموضوع هو خارج مجال هذا الكتاب .

الأستيلين وأملاحه (الأستيليدات) :

لقد كان معروفا ولفترة طويلة أن الأستيلين ينفجر تحت تأثير الإنضغاط ، والتجارب التي أجراها Rimarski و Metz أظهرت أنه عند درجة حرارة دون 500 ْم لا ينفجر الأستيلين إذا كان الضغط أقل من 3 كغ / سم^2 وقد يحدث الانفجار في الدرجة 510 ْم تحت ضغط 170 كغ / سم^2 .

إن الأستيلين مركب ماص للحرارة وتبلغ درجة حرارة تشكله (AHF-) 54.9 كيلو كالوري / مول ، لذا فإن درجة حرارة الانفجار تكون عظيمة وكبيرة جداً ، أي 1870 كيلو كالوري / كغ على الرغم من أن الانفجار لا يكون مرتبطاً بتفاعل الأكسدة .

حجم الغازات (Vo) هو 60 لتر/ كغ .

درجة حرارة الانفجار تبلغ تقريباً 2700 ْم .

يكون الأستيلين الصلب (بدرجة حرارة انصهار حوالي –83 ْم) غير حساساً للارتطام ، ولكن عند كثافة 0.64 يمكن أن ينفجر بواسطة عدد من الكبسولات والتي يبلغ عددها (8) ويظهر معدلاً انفجارياً يبلغ 2500 م / ثا وتمدداً في الكتلة الرصاصية يبلغ 300 سم^3 .

كذلك ينفجر الأستيلين المضغوط والغازي حسب رأي Penny فإنه عندما يضغط إلى حد 8 ضغط جوي في أنبوب بقطر $\frac{1}{2}$ إنش ، ينفجر بمعدل 1817

$\mp$ 7 م / ثا وفي أنبوب بقطر "1" إنش ينفجر بمعدل 1870 $\mp$ 22م/ثا .

وحسب رأي Mayes فإنه عندما يضغط إلى حد 3 – 6 ضغط جوي في أنبوب بقطر $1\frac{1}{2}$ إنش ، ينفجر بمعدل 1848 م / ثا .

لأملاح المعادن الثقيلة للأستيلين ميزات وخواص المواد الانفجارية الأولية ، ولكن أستيليد النحاسوز فقط هو المستخدم عملياً .

أستيليد النحاسوز :

حضر Berthelot أستيليد النحاسوز في عام 1866 بواسطة تأثير الاستيلين على محلول الأمونيا لكلوريد النحاسوز . يأخذ أستيليد النحاسوز شكل مسحوق ذو لون بني مائل للاحمرار أو لون russet ، وهو غير ذواب في الماء وفي غالبية المذيبات العضوية .

إن الكثير من الدراسة والبحث يكون لازماً وضرورياً من أجل معرفة التركيب الكيماوي لأستيليد النحاسوز . أظهر Blockman و Scheiber أن المنتج المترسب حديثاً والمجفف ، له تركيب تقريبي وهو $Cu_2C_2 \cdot H_2O$ وحسب رأي Keiser فإن تجفيف هذا الملح فوق حمض الكبريت أو كلوريد الكالسيوم (Scheiber و Reckleben) يعطي منتجاً لا مائياً .

يلفت Küspert الانتباه إلى أن أستيليد النحاسوز قد يشكل محلولاً غروانياً ، وتفضل الحالة الغروانية عن طريق استخدام محاليل الأمونيا المخففة لأملاح النحاسوز .

تكون المادة مستقرة في درجات الحرارة العادية و إلى حد الدرجة 100 ْم مثل أستيليد النحاسيك فإنه يتفكك عند التسخين في حمض هيدروكلوريك (Berthelot و Sabaneyev) كذلك يسبب محلول من سيانيد البوتاسيوم تفككاً مع خسارة الأستيلين وقد أظهر Makowka أن المركبات الشبيهة بالالداهيد تتشكل مع أستيليد النحاسوز عند التفاعل مع محلول نسبته 30 ٪ من بيروكسيد الهيدروجين .

ينفجر أستيليد النحاسوز في الهواء عند الدرجة 120 – 123 ْم ولكن في جو أستيلين تحت ضغط 5 ضغط جوي ، يتفكك بدون الانفجار عند الدرجة 250 ْم وحسب رأي Morgan ، ينفجر بسهولة كبيرة بواسطة شرارة كهربائية .

وبعيداً عن أستيليد النحاسوز ، وبالصيغة Cu_2C_2 ، هناك أملاح النحاسوز المعقدة المحضرة بواسطة تأثير الأستيلين على بعض أملاح النحاسوز في وسط متعادل أو حمضي بشكل طفيف .

فمثلاً حصل Bhaduri على أستيليد النحاسوز بأستيليد النحاسيك والذي يحدث إن استخدم كلوريد النحاسيك من أجل التفاعل الحاوي على ملح النحاسيك وهذا الأمر ذو أهمية وذلك لأن أستيليد النحاسيك غير مستقر وينفجر عند التسخين حتى بين الدرجات 50 و 70ْم ، كذلك يعتبر أكثر حساسية للارتطام والاحتكاك من أستيليد النحاسوز .

إن لون أستيليد النحاسيك النقي يكون أسود أو بني اللون ، وقد أوصى العديد من العلماء بترسيب أستيليد النحاسوز بوجود مواد إرجاعية (مختزلة) مثل هيدروكسيل أمين أو SO_2 أوسلفات هيدرازين وذلك لتجنب التلوث بأستيليد النحاسيك . إن ترسب أستيليد النحاسوز يقدم إلى الكيمياء التحليلية من أجل التحديد الكمي للنحاس وبما أن أستيليد النحاسيك خطر التعامل والمعالجة ، فقد قدم Makowka طريقة يتم فيها اختزال أملاح النحاسيك بشكل مسبق بهيدروكسيل أمين على سبيل المثال إلى أملاح النحاسوز وذلك عندما يترسب الأستليد . تستخدم أملاح النحاسوز في محلول من هيدروكسيل الأمين ككواشف عن الأستيلين . يستخدم أستيليد النحاسوز كمكون رئيسي في رؤوس أعواد الثقاب في المصهور الكهربائي .

أستيليد الفضة :

إن أستيليد الفضة Ag_2C_2 مسحوق أبيض اللون يتشكل عندما يمر الأستيلين عبر محلول نشادري من كلوريد الفضة وله ميزات انفجارية أقوى حتى

من أستيليد النحاسوز وذلك بسبب الحرارة السلبية الكبيرة للتشكل (AHF = − 87.15 كيلو كالوري / مول) ، تبلغ درجة حرارة اشتعاله 200 ْم وهو ليس بذي قيمة عملية .

مواد بدء الإنفجار المتعددة

سلفيد النتروجين :

حضر سلفيد النتروجين N_4S_4 بدرجة انصهار 178 ْم من قبل Soubeiran وذلك بتأثير الأمونيا على كلوريد الكبريت في البنزين :

$$6SCl_2 + 16NH_3 \;==\; N_2S_4 + 2S + 12NH_4Cl$$

ويحضر بإذابة حجم واحد من كلوريد الكبريت في 8 – 10 أحجام من ثاني سلفيد الكربون ، وبتبريد وإمرار الأمونيا الجافة حتى يتشكل راسب بني اللون والذي يذاب ثانية معطياً محلولاً ذو لون أصفر برتقالي وحاوي على قطع من كلوريد الأمونيوم ، يرشح الأخير وينجز ناتج الترشيح إلى حد الجفاف ، نستخلص البقايا الجافة بثاني سلفيد الكربون المغلي لإبعاد الكبريت ، والمادة غير المذابة هي سلفيد النتروجين الخام ، وعند تبريد الخلاصة الساخنة ، تترسب كمية أخرى من المادة وتعاد بلورة المنتج الخام المتحد من ثاني سلفيد الكربون .

يكون سلفيد النتروجين غير ذواب في الماء ، ويكون بشكل طفيف في الكحول الإيثر وذواباً إلى حد ما في ثاني سلفيد الكربون والبنزين . وفي درجة حرارة الغرفة ، يتحلمه إلى حد ما بواسطة الماء ليشكل الكبريت الحر ، ثاني أكسيد الكبريت والأمونيا . يبلغ وزنه النوعي 2.22 .

إن سلفيد النتروجين يكون أقل حساسية للاحتكاك والارتطام من فلمينات الزئبق وهو مادة بدء أضعف من فلمينات الزئبق ، ونسبة تسارعه أقل من نسبة تسارع الأخير . تبلغ درجة حرارة اشتعاله ْ207م وهو مادة ماصة للحرارة بقوة، وتبلغ حرارة تشكله (AHF – 138.8 كيلو كالوري / مول) .

وفي العديد من التراخيص وبراءات الاختراع يُوصى بسلفيد النتروجين

للمصهور ، الكبسولات ، ولكن على الرغم من ذلك لم يستخدم عملياً .

سيليناي‍د النتروجين :

حضر سيليناي‍د النتروجين N_4Se_2 من قبل Espenschied بواسطة تأثير الأمونيا على كلوريد السيلينوم وعبارة عن مسحوق انفجاري ، عطري ذو لون أحمر مائل للبرتقالي .

درس Verneuill الميزات الانفجارية لهذه المادة وكذلك فعل Berthelot و Vieille ، تبلغ درجة حرارة اشتعاله 230°م وهو حساس جداً للارتطام والاحتكاك . إن حرارة تشكله (AHF-) تكون ماصة للحرارة بشكل قوي وتبلغ −169.2 كيلو كالوري / مول .

أملاح حمض ثيوسيانيك :

في بداية القرن العشرين أوصي بثيوسانات بعض المعادن (مثل الزئبق والنحاس) كمكونات تراكيب الكبسولات مع كلورات البوتاسيوم وقد استخدم ثيوسيانات كمادة بديلة لفلمينات الزئبق وعلى الرغم من ذلك فقد نال ثيوسيانات الرصاص الأهمية العملية .

يتشكل ثيوسيانات الرصاص $Pb(CNS)_2$ عندما يحمض محلول من نترات الرصاص بشكل طفيف بحمض النتريك ويعالج بمحلول مركز بشكل معتدل من ثيوسيانات معدن قلوي . وعندما يتعرض لضوء يوم طويل أو الإشعاع فوق البنفسجي تصبح ثيوسيانات الرصاص صفراء اللون وعندما تغلى في الماء تتحول إلى ملح قاعدي $Pb(CNS)_2.Pb(OH)_2$ والتي تتصرف كمادة بدء ضعيفة وتستخدم كمكون في بعض تراكيب الكبسولات .

الأملاح المعقدة :

إن الأملاح المعقدة للمعادن النادرة المتشكلة بواسطة تأثير الأمونيا إما على محلول مائي من الفضة ، الذهب ن وأملاح البلاتين أو أكسيد الفضة ، كانت هذه الأملاح أول المواد التي تظهر قابلية على الانفجار عند التسخين ، التماس

المباشر مع اللهب ا وبواسطة الاحتكاك أو الارتطام (الذهب أو الفضة المعالج بالفلمينات) .

ومؤخراً وُجد أن عدداً من المعادن الأخرى والتي يمكن أن تعطي أملاحاً معقدة مطابقة (Cd ، Co ، Cr ، Cu ، Fe ، Mn ، Ni و Zn) يمكن أن تشكل مركبات تناسقية انفجارية .

لهذه المواد تركيب متنوع وذلك بالاعتماد على شروط وظروف التفاعل وخاصة تركيز الكواشف المستخدمة ، كذلك لفت Salvadori الانتباه إلى الميزات الانفجارية لكلورات وبيركلورات المركب المعقد (ammines) من النموذج :

$$[M^{II}(NH_3)_4](ClO_3)_2$$
$$[M^{III}(NH_3)_6](ClO_3)_2$$
$$[M^{III}(NH_3)_6](ClO_4)_2$$

درس Epharim و Jahnsen الميزات الانفجارية لهذه الأملاح وقد تفحصها بدقة و بالتفصيل كل Friedrich و Vervoorst كذلك درس الأخير الاتحادات المشابهة التي ذكرها Franzen و Mayer والتي استبدل فيها الأمونيا بالهيدرازين .

وجد Friedrich و Vervoorst أيضاً أن المادة $Cu(NH_3)_4(ClO_3)_2$ لها ميزات بدء ولكنها على الرغم من ذلك ليس لها استعمال عملي مع فقدان الأمونيا بسرعة في الهواء ، وفي الجو الرطب يتحلمه بسهولة .

إن بيركلورات أمينو النيكل $Ni(NH_3)_6(ClO_4)_2$ مادة انفجارية قوية ذات معدل انفجاري يبلغ 5300 م / ثا وعند كثافة 1.39 .

كذلك قام Friedrich و Vervoorst بتحضير كلورات المعادن للهيدرازنيوم hydrazion

$$[Cu(N_2H_4)_2](Clo_3)_2$$
$$[Ni(N_2H_3)_4](Clo_3)_2$$

وكذلك مركبات بيركلورات مشابهة والتي ثبت أنها أملاح قاعدية .

إن الكلورات مواد بدء قوية تمتلك قوة بدء تفوق قوة فلمينات الزئبق وحتى قوة آزيد الرصاص . تبلغ درجة حرارة الاشتعال لملح الكادميوم 125 ْم ودرجة حرارة اشتعال ملح النيكل 170 ْم .

كذلك فإن بيركلورات الكادميوم والنيكل هي مواد بدء أضعف من الكلورات إلا أنها أقوى نوعاً من فلمينات الزئبق ، كما أن حساسية كل من هذه الأملاح للارتطام تكون عالية جداً وفي حالات عديدة تكون أعلى من حساسية فلمينات الزئبق للارتطام .

إن النترات المماثلة (NO_3 بدلاً من ClO_3 أو ClO_4) لا تمتلك ميزات بدء وهناك مجموعة أخرى من المركبات التناسقية الانفجارية والتي تشكلت بواسطة آزيدات " الأمينات " ذات الصيغة العامة :

$$[M^{II}(NH_3)_2](N_3)_2$$
$$[M^{II}(NH_3)_4](N_3)_2$$
$$[M^{III}(NH_3)_6](ClO_4)_2$$
$$[M^{III}(NH_3)_6](ClO_4)_2$$

تم تحضير أملاح Cd ، Cr ، Cu^{II} ، Ni أولاً من قبل Strecker و Schwinn . ويبدو أنها تمتلك استقرارية كافية ولازمة كي تستخدم وتطبق عملياً.

هناك نموذج آخر من أمين الكوبالت المعقد بما في ذلك مجموعات الآزيد ، وقد استحصل عليها من قبل Linhard و flygare .

$$[Co(NH_3)_5N_3]X_2$$

حيث x = Cl ، Br ، I ، NO_3 ، N_3

و $[Co(NH_3)_5N_3]Y$

حيث Y = CrO_4 ، S_2O_4 ، S_2O_6

وهو فقط بيركلورات (X = ClO_4) الذي يظهر حساسية ملحوظة ومن

الممكن كذلك أن يكون له ميزات بدء . لا تبدو المركبات الأخرى أنها تمتلك ميزات هامة من وجهة نظر عملية .

وهناك نوع آخر من الأملاح المعقدة الذي استحصل عليه Hodgkinson و Hoare وذلك بواسطة تأثير محلول نشادري لأكسيد النحاسيك ، النيكلوز ، النيكليك أو الفضة على محلول محولي من رباعي نيترو ميتان ، بعد ذلك تتشكل نواتج الترسيب والتي تكون غير ذوابة في الماء ، انفجارية ولكن غير مستقرة والتي تتفكك عند الغلي في الماء . هناك العديد من الأملاح المعقدة الانفجارية ولكن في الوقت الحالي ليست بذي أهمية عملية ، وقد نشر Fedoroff دراسة شاملة عن المركبات المعقدة الانفجارية .

بير كلورات الفضة :

هناك الكثير من الدلائل والمؤشرات على أن بير كلورات الفضة يمتلك ميزات بدء وذلك لأنه في بعض الحالات غير المشروحة ، تنفجر البلورات الكبيرة عند الاحتكاك الطفيف ، بطريقة مشابهة لطريقة انفجار بلورات آزيد الرصاص أو آزيد الفضة (Hein) وهذه الميزات قد تم التكلم عنها وبالتفصيل .

تراكيب بادئات الانفجار :

عادة ما تكون مواد البدء عبارة عن تراكيب يستحصل منها على النتائج المرغوبة وذلك بواسطة العلاقة المتبادلة والوثيقة للمكونات . وهذا الأمر يعتبر هاماً في تصنيع كبسولات القدح والتي تُشعل بواسطة إبرة القدح ليعطي لهباً حاراً قادراً على إشعال الدافع (الداسر) ولذلك يجب أن يكون له قدرة على الانفجار . لقد تم ملئ كبسولات التفجير " أي المفجرات " كما في الشكل (56) بفلمينات الزئبق لوحدها أو بمزيج مؤلف من نسب 80 : 20 من فلمينات الزئبق وكلوريت البوتاسيوم . يضاف الكلوريت لتسهيل الانضغاط وذلك لأن فلمينات الزئبق لوحدها لا يمكن ضغطها بشكل ملائم ومناسب ، بالإضافة إلى ذلك ، فإن كلوريت البوتاسيوم يزيد من قابلية الاشتعال لفلمينات الزئبق وبهذا يسمح لضغط انضغاط

أعظم أن يستعمل والذي يحسن بدوره التجانس والتماسك .

عادة يتم ضغط فلمينات الزئبق أو مزيجه مع كلوريت البوتاسيوم تحت ضغط 250 – 300 كغ/سم2 وعند انضغاطه عند حد 600 كغ / سم^2 يشتعل بصعوبة وقد يحدث إخفاق في الاشتعال .

TABLE 40

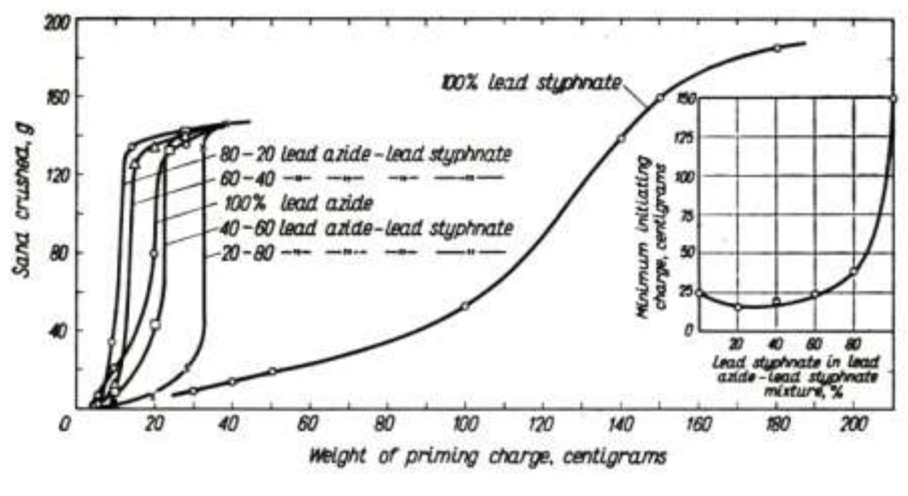
No. of detonator	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Charge of mercury fulminate, g	0.3	0.4	0.54	0.65	0.8	1.0	1.5	2.0	2.3	3.0

تحضر كبسولات التفجير من أجل متفجرات الألغام بأحجام مختلفة ، وترقم حسب كمية فلمينات التي تحتويها . إن شحنات الفلمينات لكل حجم موضحة في الجدول السابق . وفي صناعة الألغام يستخدم المفجر رقم (8) من أجل متفجرات نترات الأمونيوم ، والمفجر رقم (6) ورقم (3) من أجل متفجرات نترو غليسرين ، وللمفجرات الحديثة حشوة مضاعفة أي شحنة ذات انفجار عالي مثل tetryl ، Penthrite في الأسفل ، والتي يتم البدء فيها بواسطة طبقة من فلمينات الزئبق أو كلوريت ، فلمينات الموضوعة في الأعلى (الشكل 56 b) وبهذه الطريقة يتم إنتاج مفجرات قوية من أجل الاستخدام في الألغام والتي تحتوي على الشحنات التالية :

TABLE 41

No. of detonator	5	6	7	8
Tetryl, g	0.3	0.4	0.75	0.9
Mercury fulminate, g	0.3	0.4	0.5	0.5

تُحمّل المفجرات الحاوية على آزيد الرصاص إلى كبسولات الألمنيوم ، وقد يستخدم آزيد الرصاص لوحده أو في اقتران مع ستفنات الرصاص أو التترازين tetrazene ، واستخدامه يسهل اشتعال الآزيد .



الشكل 58

قد تغطى طبقة الآزيد بطبقة من ستفنات الرصاص ، وقد يضغط آزيد الرصاص أو خلطاته عند ضغوط عالية جداً (مثل الضغط 1000 كغ / سم^2) .

وقد أعطيت فكرة عامة عن التغيير الأدنى في شحنة البدء الخلطات من آزيد الرصاص ستيفنات الرصاص مع تراكيب هذه الشحنات في الشكل 58 وقد قدم هذا الشكل Grant و Tiffany .

إن الشحنة الدنيا اللازمة لتفجير المادة الانفجارية القاعدية في المفجر قد حُددت بواسطة اختبار المرمل من قبل Snelling .

وقد استخدمت مفجرات من الألمنيوم بآزيد الرصاص ومتفجرات أخرى في صناعة الألغام لفترة قصيرة ، فمثلاً : المفجر رقم (8) يحتوي على 1 غ من التتريل و 0.3 غ من مزيج من آزيد الرصاص و ستفانات الرصاص ، وقد كانت هذه الشحنات أقوى من شحنات فلمينات التتريل ، إلا أن استخدام المتفجرات بغلاف من الألمنيوم قد مُنع في مناجم الفحم وذلك بسبب الخطر الناجم عن احتراق الألمنيوم .

أما عن المفجر الحديث TAT-1 المستخدم في الاتحاد السوفيتي فإنه يملأ بطبقات ثلاثة (الشكل 25 C) حسب التالي :

في الأسفل تتريل 0.12 غ .

في الوسط آزيد الرصاص 0.21 غ .

في الأعلى ستفانات الرصاص 0.06 غ .

وكبسولات تفجير المدفعية الحديثة تشتمل على شحنة من بنتاتريل وآزيد الرصاص والتي تستثار حساسيتها للهب بواسطة إضافة ستفانات الرصاص أو تترازين .

(1) تُحمّل الطبقة السفلى بـ 0.35 غ من البنتريت المضغوط عند 1800 كغ / $سم^2$ ، والطبقة السفلى تحمّل بـ 0.35 غ من البنتريت (غير المضغوط) والطبقة العليا تحمّل بـ 0.30غ من مزيج مؤلف من 92.5 ٪ من آزيد الرصاص و7.5٪ من تترازين (المضغوط عند 1100 –1800 كغ/$سم^2$).

وهكذا فإن طبقة من شحنة التفجير تكون قريبة ومجاورة للمفجر ، تضغط بشكل أضعف وبالتالي ، يحدث انفجار كامل وبسهولة كبيرة .

(2) تحمّل الطبقة السفلى بـ 0.2غ من البنتريت (المضغوط تحت ضغط 500 كغ / $سم^2$) ، والطبقة الوسطى تحمّل بـ 0.2 غ من البنتريت (غير مضغوط) والطبقة العليا تحمّل بـ 0.4 غ من مزيج مؤلف من 80 ٪ من آزيد الرصاص و 20 ٪ من ستيفانات الرصاص (المضغوط تحت ضغط 500 كغ / $سم^2$) . تم استخدام خلطات من فلمينات الزئبق ، كلورات البوتاسيوم (كعوامل أكسدة) سلفيد الأنتيموان والزجاج المسحوق لعدة سنوات في كبسولات القدح ، لقد كان محتوى فلمينات الزئبق صغيراً بحيث لا يكون للمزيج ميزات انفجارية ولنفس الأسباب ، استخدمت كميات هامة من كلورات البوتاسيوم كعامل أكسدة وبهذا تمت تخفيف الفلمينات إلى حد ما .

إن سلفيد الأنتيموان هو مكون قابل للاحتراق والذي يعطي لهباً ساخناً ، كذلك يضاف الزجاج المسحوق لزيادة الاحتكاك الداخلي وجعله أكثر حساسية للقدح .

احتوت كذلك بعض التراكيب على مادة لاصقة مثل : الصمغ .:. الخ .

والتوليفة الألمانية احتوت على سبيل المثال :

فلمينات الزئبق 27 ٪ كلورات البوتاسيوم 37 ٪

سلفايد أنتميوني 29 ٪ الزجاج المسحوق 7 ٪

ويضاف إلى 100 جزء من هذا المزيج 0.6 جزء من صمغ اللَّك ، أما عن تركيب الكبسولات الأخرى حسب رأي Gorst فهي معطاة في الجدول 42.

TABLE 42

Cap	Mercury fulminate	Potassium chlorate	Antimony sulphide
Rifle and pistol	16.5	55.5	28.0
Fuse	25	37.5	37.5
Fuse	50	25	25

والكبسولات الإنكليزية تحتوي على القليل من المسحوق الأسود الذي يطيل من اشتعال اللهب الذي يقدمه ويسببه انفجار :

فلمينات الزئبق 15 ٪ , كلورات البوتاسيوم 35 ٪ , سلفيد الأنتميوان 45 ٪ , الكبريت 2.5 ٪ , المسحوق الأسود 2.5 ٪

إن الخلطات الحاوية على فلمينات الزئبق ، كلوريد البوتاسيوم وسلفيد الأنتيموان تتجه نحو تدمير وتخريب داخل ماسورة سلاح ناري ولذا عند التفكك تنبعث فلمينات الزئبق الخالية من الزئبق الذي يسبب صدأ الماسورة في درجة الحرارة العالية .

إن تفكك كلورات البوتاسيوم يعطي كلورات البوتاسيوم الذي يبقى في تجويف الماسورة ويحت (يبلي) بقوة الفولاذ . إن ثاني أكسيد الكبريت المتشكل بواسطة احتراق سلفيد الأنتيموان يساعد كذلك على تدمير وتخريب الماسورة . ولفترة طويلة ، كان استخدام التراكيب غير الحاوية على فلمينات الزئبق أو كلورات البوتاسيوم أمراً مرغوباً ومؤيداً ولم يتم التوصل إلى صيغ مقنعة ومرضية للخلطات غير المسببة للصدأ (sinoxyol) فقط عندما قدم ستيفنات الرصاص كمكون أساسي في هذه الخلطات . وبما أن الستيفنات مادة صعب اشتعالها بواسطة الارتطام لذا

فإن حساسيتها تثار بواسطة خليط من تترازين وفي نفس الوقت يستبدل الكلورات بنترات الباريوم . ونورد في ما يلي التراكيب الألمانية لكبسولات البندقية والمسدس وهي موضحة في الجدول (43)

TABLE 43

Components	Composition No. 30/40 for rifle and pistol caps	Composition for rifle caps manufactured at Stadeln
Lead styphnate	40	30–35
Tetrazene	3	2–3
Barium nitrate	42	40–45
Lead dioxide	5	5–8
Calcium silicide	10	6–12
Antimony sulphide	–	6–9

إن المزيج Czechosloak (التشيكوسلوفاكي) oxyd لخرطوشة المسدس لها تركيب مماثل وهو : ستيفنات الرصاص 45 ٪

تترازين 5 ٪

نترات الباريوم 33 ٪

سلفيد الأنتيموان 20 ٪

سبيكة الألمنيوم والمغنزيوم 5 ٪

أما عن الخلطة الألمانية رقم (30) والخاصة بمصهور الاحتكاك للقنبلة اليدوية فهي تتكون من :

ستيفنات الرصاص 25 ٪

نترات الباريوم 25 ٪

ثاني أكسيد الرصاص 24 ٪

السليكون 15 ٪

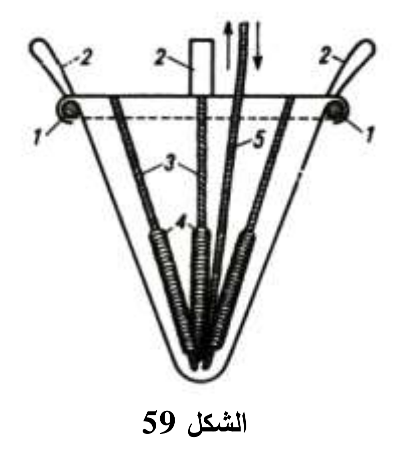
الزجاج المسحوق 3 ٪

تحضير تراكيب كبسولات التفجير :

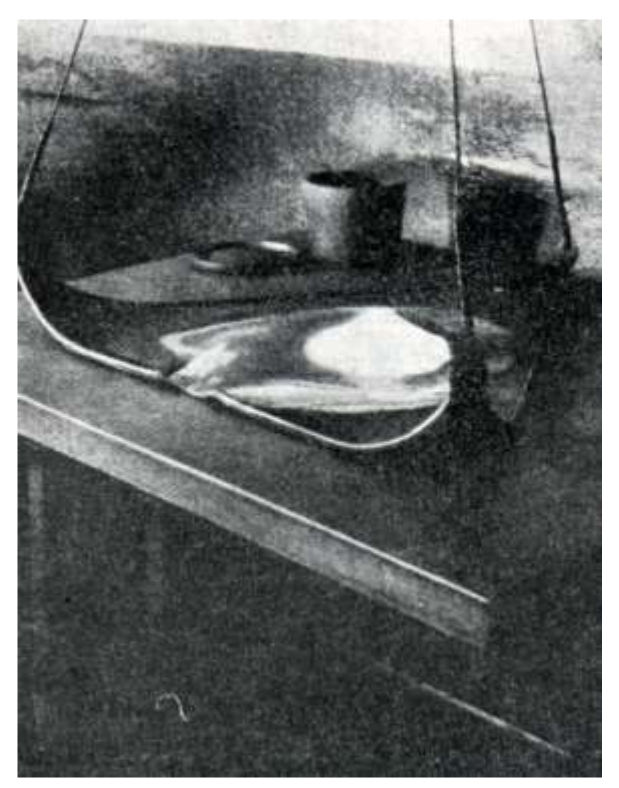
سابقاً كانت تراكيب كبسولات التفجير تحضر بواسطة خلط مكونات مرطبة

بشكل جيد على لوح ذو سطح زجاجي ن بينما تتم إضافة الماء بشكل مستمر إلى الخليط (وخاصة للحواف والأطراف المعرضة للتجفيف السريع .

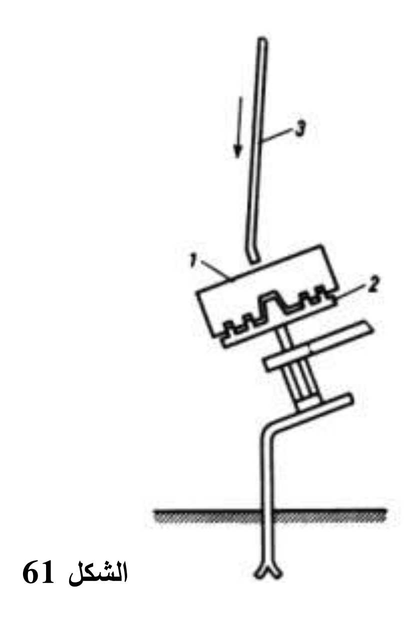
ويستخدم قضيب خشبي من أجل الخلط و المزج . يكون الخليط على شكل عجينة ومن ثم يُحوّل إلى كرات والتي تجفف بعد ذلك تضغط إما كأغلفة كبسولات التفجير أو كبسولات لكبسولة القدح . استخدمت هذه الطريقة بشكل واسع قبل الحرب العالمية الأولى ولفترة قصيرة بعد انتهاء الحرب إلا أنها توقفت اليوم وذلك بسبب التغيرات التي طرأت على الكبسولات أثناء التخزين ، وهذه التغيرات قللت من فعالية وكفاءة الكبسولات وقد يكون ذلك بسبب وجود كميات ضئيلة من الرطوبة في تركيب الكبسولة ، كما أن وجود الرطوبة يعزز تفاعل فلمينات الزئبق مع المعدن الذي يُضغط فيه تركيب الكبسولة .



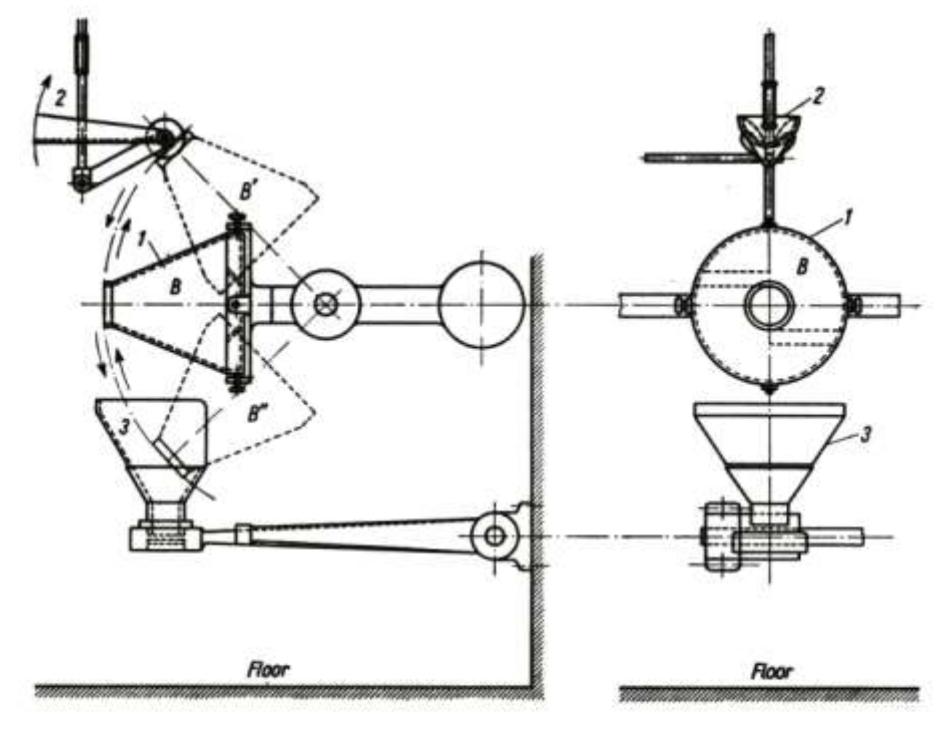
الشكل 59



الشكل 60

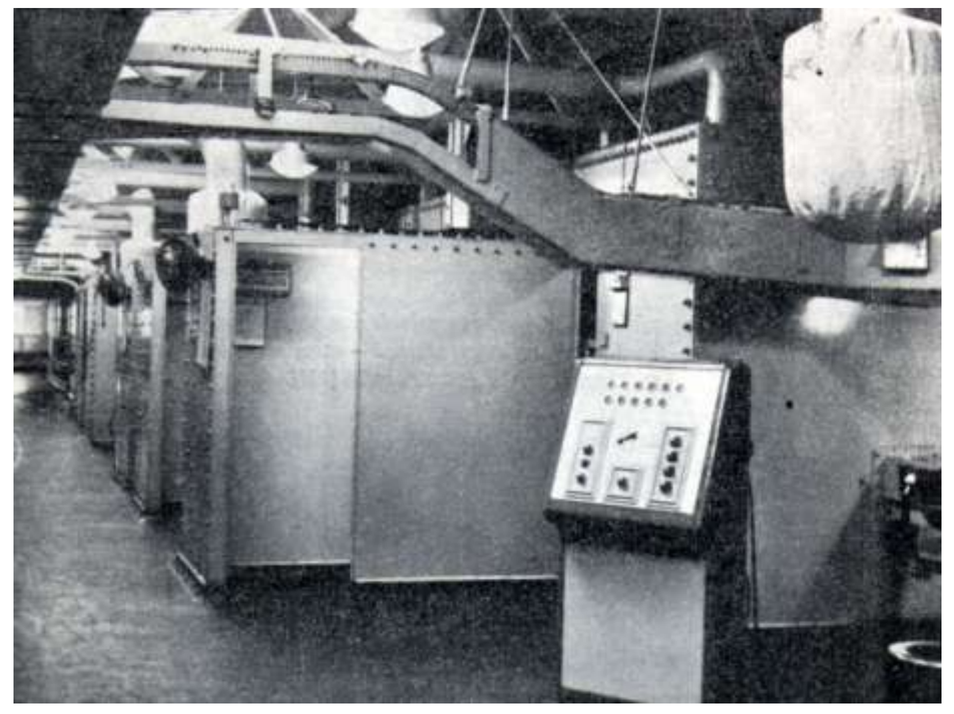


الشكل 61



الشكل 62

ولهذا السبب فإن المكونات اليوم لا تمزج وهي رطبة ، وهناك طرق متعددة للمزج الجاف واحدة من هذه الطرق (هي طريقة jelly - bag) وتقتضي هذه الطريقة وضع المكونات الجافة والمغربلة في كيس مخروطي حديدي (الشكل59) والذي يُربط ويثبت من قاعدته بإطار مطاطي ، وفي داخل الكيس هناك خيوط مربوطة بحلقات مطاطية ، وهناك خيط (حبل) آخر يثبت في أعلى المخروط يمر عبر بكرة مثبتة في السقف ، ينتهي الحبل خارج البناء أو الجدار الواقي ، وبتشغيل الخيوط ، يوضع الكيس في حالة حركة وتحرك (ترج) المحتويات ويفرغ الكيس بقلبه بواسطة جر و سحب الخيط (الحبل) . وقد استُخدم نفس النموذج من إعادة الترتيب من أجل مزج شحنة المتفجرات الأولية من قبل شركة Hercules Powder وذلك حسب رأي Davis وهو موضح في الشكل 60 .



الشكل 63

وتتألف هذه الطريقة من استخدام صينية مطاطية مثلثية الشكل ، يمزج التركيب (التوليفة) بواسطة رفع وخفض زوايا الصينية كل طرف على حدا ، تتم عملية الرفع والخفض من خلف حواجز أمان .

وفي طريقة حديثة قد يتم المزج ويترافق بالتجفيف ، وهناك رسم بياني يوضح مثل هذه الأداة (الآلة) وهو موضح في الشكل 61 وفي هذه الطريقة يوضع التركيب في اسطوانة مفتوحة من الإيبونيت والتي توضع على صفيحة مائلة ، منحدرة و دوّارة . توضع المكونات الرطبة في الاسطوانة (الموزونة والحاوية على كمية معروفة من الرطوبة) والأخير تتم تهويته بتيار من الهواء الساخن الذي يجفف المحتويات عندما تُحرك .

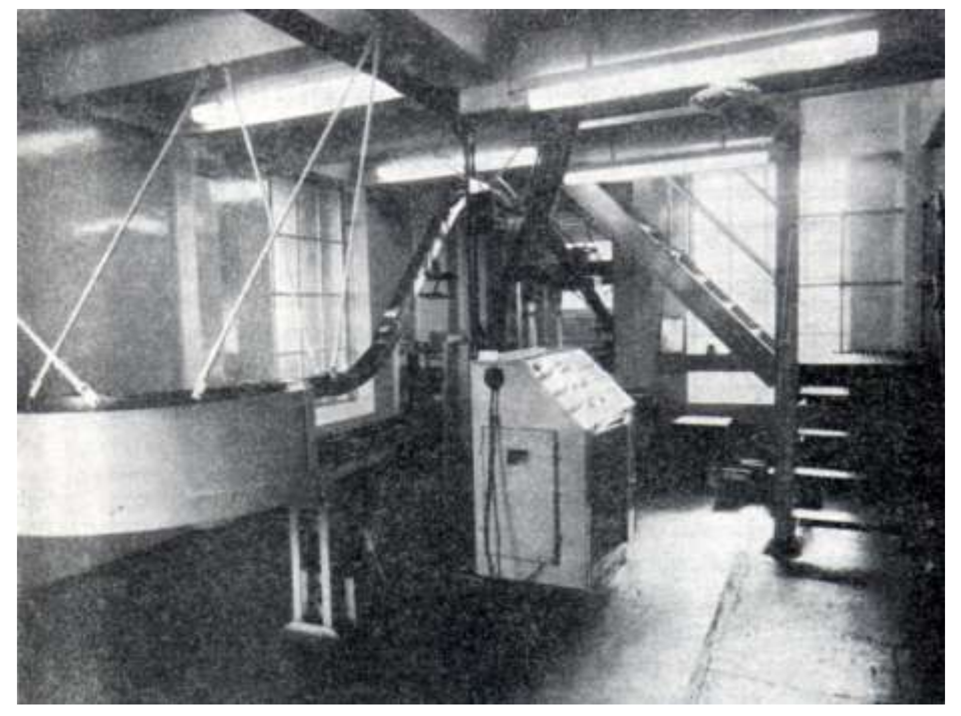
يمكن استخدام الجهاز من أجل تجفيف مواد البدء مثل : فلمينات الزئبق ، آزيد الرصاص . . . الخ . وفي معمل ألماني في Stadeln استخدمت اسطوانات ورقية بقطر 20 سم وطول 45 سم ، وتم رفعها على محاور دوارة أفقية وزودت

بفتحة على السطح الأسطواني للاسطوانة (البرميل) .

وقبل تشغيله تغلق هذه الفتحة بسدادة مطاطية ولاحقاً تفتح بواسطة التحكم عند بعد بواسطة حبال وكلاب . وبعد تحريكه ، تصب محتويات الاسطوانة في صناديق مجهزة مسبقاً وتوضع كل اسطوانة في حجرة محمية بواسطة جدار فاصل خرساني . ويفضل تغطية الأرضية بمادة ناعمة والتي توصل الكهرباء ومع التراكيب الخطرة التعامل ، والحاوية على ستيفنات الرصاص ، يستمر التحريك على خطوات ، بحيث يستغرق من تحضير التراكيب الخطرة النهائية وقتاً قصيراً قد الإمكان وهكذا فإن التركيبة المؤلفة من نترات الباريوم ، Calcum Silicide ، سلفيد الأنتيموان وثاني أكسيد الرصاص ، تحضر أولاً

تصنع هذه التركيبة بكميات كبيرة في اسطوانات خشبية عادية ، بعد ذلك تمزج كمية موزونة من التركيبة بشكل أوتوماتيكي مع تترازين و ستيفنات الرصاص (الشكل 62) ، وتأخذ الاسطوانات شكل مخروط مقطوع بقاعدة يبلغ قطرها حوالي 8 – 30 سم ومثل هذه الاسطوانة سوف تحمل 400 غ من المادة وفوق الاسطوانة يكون هناك ملعقة من Papiermáche يصب فيها العامل دفعة (عجنة) من المزيج . بعد ذلك يترك العامل البناء ويشغل الجهاز من على بعد ، وهذا المحرك يدوّر أولاً الملعقة بحيث تجري محتوياتها إلى داخل الاسطوانة ، بعد ذلك تُحرك الاسطوانة إلى موقع أفقي والذي يدور فيه لمدة 7 دقائق وبسرعة 60 دورة / دقيقة ، ومنه ينحدر باتجاه الأسفل ، ساكباً محتوياته في قمع ورقي . وبعد تفريغ الاسطوانة ، تعاد إلى وضعها الأول ويتوقف المحرك .

تتم كامل العملية بشكل أتوماتيكي ويظهر الشكل 63 و 64 وحدات إنتاج وتصنيع التراكيب الانفجارية وكبسولات الانفجار في Imperiaf Chemical Industries ، في Nobel Division في بريطانيا .



الشكل 64

تراكيب برشام المتفجرات :

إن تركيب المزيج الانفجاري يختار بعناية بحيث ، يحدث الانفجار الطفيف عند تسخين الرأس (رأس البرشامة) بالحديد الساخن .

يسبب الانفجار تمدداً في القصبة وبهذا تثبت البرشامة في مكانها ، وقد وجدت برشامة المتفجرات استخداماً واسعاً لها من أجل برشمة مكونات الطائرات والتي لا تكون فيها البرشامات سهلة المنال من كلا جانبي السطح المبرشم .

وبداية كانت تستخدم فقط برشامة خليط الألمنيوم (duralumin) و مؤخراً خلال الحرب العالمية الثانية استخدمت البرشامة الانفجارية الفولاذية . وقد كان المبدأ مقتصراً على برشامات ذات حجم صغير ، ومن أجل ملئ البرشامات استخدمت شحنات من خلطات انفجارية من الكلورات ذات درجة حرارة اشتعال منخفضة (مثل الدرجة 180°م) وتركيب هذه البرشامات كان شبيهاً بكبسولات

التفجير ، وخلال الحرب العالمية الثانية استخدم المزيج التالي من أجل برشامات من الألمنيوم :

نيترو مانيت 15 ٪ . تترازين 10 ٪ . ألمنيوم 70 ٪ . مادة لاصقة 5 ٪

الباب الثالث

المتفجرات التركيبية

COMPOSITE EXPLOSIVES

الفصل الأول : معلومات عامة :

إن معظم المتفجرات الحديثة المستخدمة من أجل أغراض عملية ليست مواد كيماوية منفردة بل هي خلطات تركيبية ، تختار مكوناتها من أجل الحصول على الميزات المرغوبة واللازمة .

وهكذا فإن كانت هناك حاجة لاختزال درجة الانصهار لمركب النيترو ، مثل حمض البكريك تضاف مركبات نيترو أخرى ليشكل مزيجاً تصلبياً ، ومن أجل خفض وإنقاص حساسية حمض البكريك للارتطام الكيماوي فإنها تمزج مع البارافين . كذلك قد تؤخذ الوقود الدفعي غير المدخن كمثالاً آخر للمتفجرات التركيبية ، وهذه المتفجرات غما أن تكون خلطات من نيترو سيليلوز لدرجات مختلفة من النترجة ، أحياناً قد تكون في حالة غروانية وأحياناً في حالة ليفية مع خليط من المذيب المتبقي ومادة استقرار أ ومحلول من نيترو سيليلوز في كارباميت (Centralite) ونيترو جليسرين مع مزيج من المكونات مثل : مركبات النيترو العطرية ، نيترو جواندين ، الغرافيت . كذلك فإن المسحوق الأسود يعتبر نموذجاً آخراً من التراكيب الانفجارية وهو عبارة عن مزيج من نترات البوتاسيوم ، الكبريت ، الفحم النباتي أ والحيواني .

والميزة الهامة والمميزة لهذا التركيب هو أنه ولا واحد من مكوناته هو مادة انفجارية . إن المسحوق الأسود وتركيبات أخرى مشابهة هي أمثلة عن مجموعة واسعة من المتفجرات التي تحتوي على عامل مؤكسد كمكون رئيسي وأساسي ، كذلك تستخدم أملاح حمض النتريك مثل : الأمونيوم ، الصوديوم ونترات البوتاسيوم وأملاح أوكسي للكلورين مثل : بيركلورات الأمونيوم والبوتاسيوم أو كلورات الصوديوم والبوتاسيوم كعوامل مؤكسدة . إن مركبات أخرى لهذه الخلطات هي عبارة عن مواد قابلة للاحتراق ، وهي عبارة عن مواد انفجارية مثل مركبات النيترو العطرية . أحيانا تتشكل الخلطات الانفجارية بحيث تستفيد وتستغل بشكل كامل الأكسجين الموجود في عوامل الأكسدة .

إن كمية المادة العالية الانصهار الموجودة مثل : نترات الأمونيوم ، تنظم قابلية انصهار هذه الخلطات بحيث تصبح خلطات صهورة أو شبه صهورة أو غير صهورة وذات انسكاب حر . كذلك هناك مواد انفجارية ذات تماسك لدن وعادة تتكون هذه المواد من أساس (طبقة تحتية) لدِن (طيع) حاوي على مكون بوليميري . كذلك هناك مواد انفجارية سائلة حاوية على الأكسجين السائل أو عامل الأكسدة السائل مثل ثاني أكسيد النيتروجين . وأخيراً يجب لفت الانتباه إلى مجموعة من المتفجرات التي تختار فيها المكونات بالاعتماد على مبدأ آخر. وتحتوي هذه الخلطات على مواد قابلة للاشتعال والتي تزيد وبشكل ملحوظ حرارة الانفجار مثل : الألمنيوم ، والفرو سيليكون ferrosilicon . . . الخ ، وهي تحترق بالاستفادة من الأكسجين الموجود في المادة الانفجارية . لذا فإن المتفجرات التركيبية سوف تصنف حسب استخدامها في ثلاثة فئات :

1- المواد الانفجارية عالية الانفجار .

2- المواد الضعيفة الانفجار أو الوقود الدفعي .

3- المواد الانفجارية الأولية أو مواد البدء أو الصواعق .

نبدأ بالمواد العالية الانفجار : والتي تصنف بشكل أولي حسب تماسكها والتي قد تكون صهورة أوشبه صهورة أو غير صهورة ، لدنة أو سائلة ، وبعد ذلك قد تصنف حسب أكثر مكوناتها أهمية وتميزاً .

الوقود الدفعي : قد تصنف على أساس تركيبها ، إلى مساحيق سوداء بخلطات مشابهة ، مساحيق غير مسخنة أو وقود دفعي سائل للصواريخ ، وبسبب أهمية الوقود الدفعي السائل للصواريخ فقد أفرد لها فصل خاص ومنفصل والذي سوف يتضمن كذلك المتفجرات السائلة العالية الانفجار .

أما عن **المواد الانفجارية الأولية** أو مواد البدء أو الصواعق فقد درست في فصل سابق .

الفصل الأول

المواد العالية الانفجار

المتفجرات الصهورة

خلطات من مركبات النيترو :

عندما استخدم حمض البكريك بداية من أجل ملئ القذائف بواسطة سكبه وهو في حالة سائلة ، نشأت مشاكل وصعوبات وذلك بسبب درجة انصهارها العالية . كما كانت الحاجة لاستخدام بخار مفرط التسخين من أجل الصهر مشكلة أخرى حيث يكمن الخطر في التسخين المطوّل للمادة الانفجارية إلى درجة حرارة عالية .

والبيانات التي تم الحصول عليها من مصنع Griesheim تظهر أنه يمكن تجنب هذا بواسطة إضافة مركبات نيترو عطرية أخرى مثل : TNT إلى حمض البكريك ، كما أن إضافة كمية صغيرة (تقدر بـ 5 – 10 ٪) من مادة كهذه تسهل الانصهار بدون أن تنخفض القوة الانفجارية بشكل ملحوظ لحمض البكريك . وقد استخدمت خلطات صهورة بسهولة حاوية على حمض البكريك كمكون رئيسي في روسيا وفرنسا خلال الحرب العالمية الأولى في الفترة اللاحقة للحرب .

TABLE 44

COMPOSITION OF FUSIBLE EXPLOSIVE MIXTURES EMPLOYED IN FRANCE

Name of mixture	Composition, %					
	Picric acid	Dinitrophenol	TNT	Trinitrocresol	Nitronaphthalene	Dinitronaphthalene
MDN	80	–	–	–	–	20
MNN	70	–	–	–	30	–
MTTC	55	–	35	10	–	–
MDPC	55	35	–	10	–	–
Cresylite No. 2 (60/40)	40	–	–	60	–	–

وقد استخدم مزيج من 51.5 أو 80 ٪ من حمض البكريك مع 48.5 أو 20 ٪ من ثاني نيترو نفتالين في الاتحاد السوفيتي من أجل ملئ القنابل الجوية وتصنيع شحنات التهديم (التخريب) . وتركيب الخلطات المستخدمة في فرنسا في الجدول

(44) . وقد جرت الكثير من المحاولات والتجارب في بريطانيا حول استخدام خلطات من حمض البكريك مع ثاني نيترو البنزين ، واقترح Maxim خلط حمض البكريك مع ثاني نيترو نفتالين أو نيترو نفتالين ، كما فحص Kast عدداً من الخلطات الصهورة بسهولة :

(1) 50 جزء من حمض البكريك
50 جزء من ثلاثي نيتروسيريسول
بدرجة انصهار 80 – 83 ْم .

(2) 55 جزء من TNT
45 جزء من DNT
بدرجة انصهار 42 – 44 ْم .

(3) 10 أجزاء من TNT
90 جزء من DNT
يبدأ بالانصهار عند 39 ْم
ينصهر بشكل كامل في الدرجة 65ْم .

إن استخدام مزيج مؤلف من 35 جزء من TNT و 65 جزء من هكسا نيترو ثاني فينيل الأمين (الهكسيل) من أجل ملئ الطوربيد (قذيفة ذاتية الانطلاق لنسف السفن) ، وقد أخذ به في ألمانيا في عام 1912 .

والهكسيل الذي يعتبر مادة ذوابة بشكل ضئيل في TNT المنصهر . عند تسخينه إلى الدرجة 80 ْم يشكل مستعلقاً في المزيج المصهور ، قد تصب وتسكب الكتلة شبه السائلة الناتجة في القذائف . وخلال الحرب العالمية الأولى استخدم هذا المزيج بشكل واسع من أجل ملئ الطوربيدات ، القنابل الجوية وقنابل المناجم . وخلال الحرب العالمية الثانية ، أضيف الألمنيوم المعدني ص 266 ، وبما أن الحصول على المواد الخام خلال الحرب العالمية الثانية أصبح صعباً لذا فإن هذه المادة عندما تجهز من أجل القنابل الجوية ، تخلط مع نترات الأمونيوم من أجل الحصول على كتلة شبه سائلة من نموذج الـ ammonal .

وحيثما كان هناك نقصاً في مادة الهكسيل ، كانت تستبدل أحياناً بسلفيد هكسا نيترو ثاني فينيل , وثلاثي نيترو الأنيسول اسُتبدل بـ TNT ، وقد أدى هذا إلى الحصول على الخلطات التالية :

(1) 50 ٪ من TNT

50 ٪ من سلفيد هكسا نيترو ثاني فينيل .

(2) 50٪ من ثلاثي نيترو الأنيسول

50 ٪ من هكسا نيترو ثاني فينيل الأمين .

(3) 50 ٪ من ثلاثي نيترو الأنيسول

50 ٪ من سلفيد هكسا نيترو ثاني فينيل .

كانت هذه الخلطات تسكب في القذائف ككتلة منصهرة وحاوية على مستعلق من مركبات هكسا نيترو غير المنصهرة ، وعندما تكون هناك حاجة للتولوين فإن TNT يستبدل جزئياً إما بثاني نيترو البنزين أو بثلاثي نيترو نفتالين ، وهكذا تم اشتقاق الخلطات التالية :

(1) Dife مؤلف من TNT وثاني نيترو البنزين بنسب مختلفة ومتنوعة .

(2) 65 ٪ من TNT .

35 ٪ من ثلاثي نيترو نفتالين .

وخلال الحرب العالمية الأولى استخدم الإيطاليين الخلطات الصهورة التالية :

(1) MAT لـ60 ٪ من حمض البكريك ينصهرعند الدرجة 55 – 56 ْم

40 ٪ من TNT ينصهر عند الدرجة 85 ْم

(2) MBT 60 ٪ من حمض البكريك .

40 ٪ من ثاني نيترو فينول .

وهناك محلولاً حديثاً آخر مكون من مواد مصهورة وقد قدمه Leitman في الاتحاد السوفيتي الذي طور " L . alloy " وهو تركيب انفجاري مؤلف من 95 ٪ من TNT و 5 ٪ من ثلاثي نيترو الزايلين المنصهر في الدرجة 74 ْم .

إن لـ L . Alloy قوة انفجارية شبيهة بالقوة الانفجارية لـ TNT على الرغم من أنها تختلف عن الأخير في قابليتها للانفجار بسهولة أكبر وذلك بسبب حقيقة أنه خلال التبريد تتشكل بلورات ناعمة من TNT إما بثلاثي نيترو الزايلين أو بواسطة

مزيج من ثلاثي نيترو الزايلين مع TNT ، وقد كان المزيج التالي هو المستخدم على الأغلب :

20 ٪ من ثلاثي نيترو الزايلين } ينصهر بشكل عكر في الدرجة 77˚م
80 ٪ من TNT .

وقد تم تحضير هذا المزيج بواسطة نترجة مزيج من نيترو تولوين بنيترو الزايلين

وهناك مزيج آخر يستخدم كبديل لـ TNT وله التركيب التالي :

45 ٪ من ثلاثي نيترو الزايلين

5 ٪ من TNT .

وقد حضر بطريقة مشابهة بواسطة نترجة مزيج من نيترو الزايلين بثاني نيترو ميثيل الانيلين وخلطه مع TNT . ينصهر هذا المزيج عند الدرجة 80 ْم وهو مادة انفجارية أكثر قوة من TNT إلا أنه يتطلب صاعق أقوى .

وفي الولايات المتحدة الأمريكية استخدم مزيج مصهور مؤلف من 70 ٪ من tetryl و 30 ٪ من TNT ، Tetrytol من أجل شحنات التدمير والألغام الأرضية وذلك لأن هذا المزيج له قوة تفجر أعلى من قوة تفجر TNT كما أنه ينفجر بسهولة . تبلغ درجة انصهار المزيج 68 ْم . إن للمزيج المسبوك (المتصلب) كثافة تبلغ 1.61 ، 1.65 أي كثافة أعلى من كثافة TNT وهذا يجعل من الممكن استخدام شحنات أقوى من شحنات TNT ، ويبلغ معدله الانفجاري 7350 م / ثا وفي البنزول الباليسيتي (القذيفي) يعطي القيمة 120 (مع أخذ القيمة 100 من أجل TNT) . كما أن حساسيته للارتطام بواسطة رصاصة البندقية يكون أعلى بقليل من حساسية TNT .

يكون استقراره الكيماوي عند درجات الحرارة 100 – 120 ْم أدنى إلى حد ما من استقرار tetryl ، على الرغم من العينات والنماذج قد أُختزنت وبنجاح في الدرجة 65 ْم لمدة 2 سنة ، وقد استخدمت الخلطات مع ثلاثي نيترو الأنيسول في اليابان :

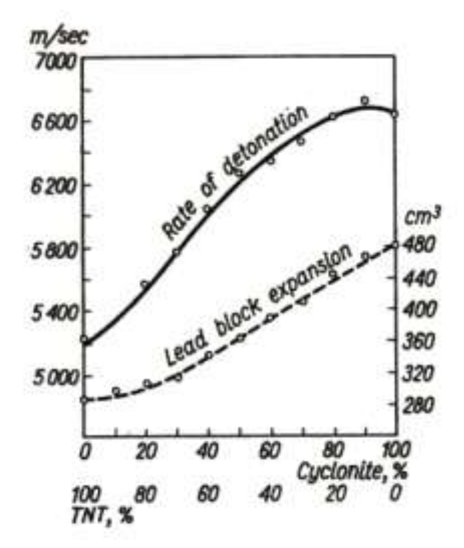
فمثلاً استخدم المادة الانفجارية H_2 98 ، والحاوي على 60 ٪ من ثلاثي نيترو الأنيسول و 40 ٪ من الهكسيل والذي استخدم من أجل ملئ القنابل ، الطوربيدات وقذائف الأعماق . وخلال الحرب العالمية الثانية اسُتخدم Cyclonite من قبل كل Combatants لزيادة قوة المتفجرات التركيبية .

كما حُضرت خلطات صهورة من TNT مع الهكسيل و Cyclonite وكذلك مع مزيج من الألمنيوم (انظر هذا البحث لاحقاً) .

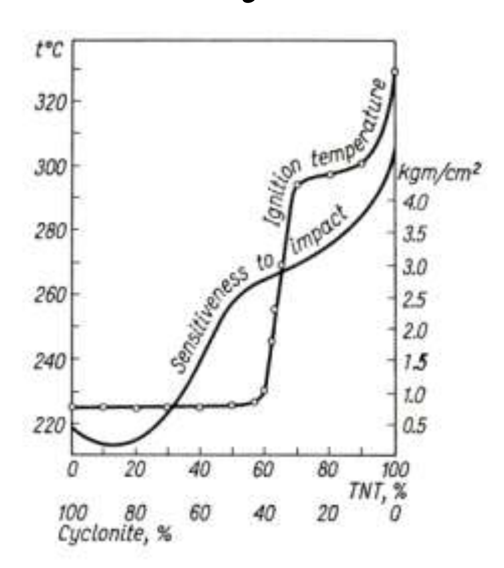
وفي الولايات المتحدة استخدم مزيج مؤلف 60 ٪ من Cyclonite و 40 ٪ من TNT تحت اسم Cyclitol وذلك كحشوة للقنابل الجوية .

بلغت كثافة المتفجرات المسبوكة 1.65 – 1.70 ، كما أن معدل الانفجار يبلغ 7800م / ثا وفي البندول الباليسيتي أعطى القيمة 130 (100 من أجل TNT) . وفي الولايات المتحدة ، اعتبر هذا المزيج أكثر حساسية للارتطام من TNT بقليل مع استقرارية شبيهة باستقرارية Cyclonite ، وهذا لا يتوافق مع دراسات و بحوث T. urbanski والتي تكون الحساسية حسب هذه الدراسات للارتطام لمزيج مثل هذا أو على شكل مسحوق وكذلك درجة حرارة اشتعاله (225 ْم) قريبة من القيم المثالية للـ tetryl .

ويظهر الجدول 45 والأشكال 65 و 66 ملخصاً لاكتشافات T. urbanski وذلك بالاعتماد على معدل ونسبة الانفجار ، التمدد في الكتلة الرصاصية ، الحساسية للارتطام ودرجات حرارة اشتعال الخلطات المسحوقة لـ Cyclonite مع TNT ذات التراكيب المختلفة .



الشكل 65



الشكل 66

وفي اليابان كان المزيج 94M يتألف من 60 ٪ من ثلاثي نيترو الأنيسول و 40 ٪ من Cyclonite وقد استخدم من أجل ملئ حشوات الطوربيدات وقذائف خرق المدرعات بشحنات لقذائف مفرغة . إن مثل هذا المزيج يتصلب بكثافة 1.64 ومعل انفجاره يبلغ 7700 م / ثا وفي الولايات المتحدة الأمريكية استخدم

TABLE 45

EXPLOSIVE PROPERTIES OF MIXTURES OF CYCLONITE WITH TNT

Content of TNT %	Rate of detonation (at a density of 1.04) m/sec	Lead block expansion cm^3	Sensitiveness to impact (50% of explosions) kg/cm^2	Ignition temperature (10°/min) °C
0	6590	480	0.22	225
10	6710	465	0.16	225
20	6620	445	0.21	224
30	6460	410	0.42	225
40	6335	390	0.95*	225
50	6260	365	2.40	226
60	6035	345	2.50**	231
70	5770	315	2.60	295
80	5570	310	2.80	298
90	5260	300	3.35	302
100	5230	290	4.10	328

* Equals the sensitiveness of tetryl.
** Equals the sensitiveness of picric acid.

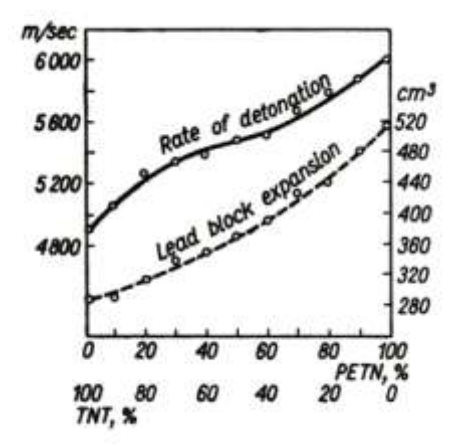
مزيج مؤلف من 75 ٪ من HMX (أوكتوجين) و 25 ٪ من TNT تحت اسم الأوكتول .

وخلال الحرب العالمية الثانية استخدم PETN ، وعلى الرغم أن استخدمه كان إلى حد ما أدنى من استخدام Cyclonite ، وذلك لأن الأول أكثر حساسية للارتطام وله استقرار كيماوي منخفض . إن خلطات ذات تراكيب وتكوينات مختلفة قد استخدمت حسب الاستخدام والتطبيق المرغوب به ، إلا أن أكثر الخلطات استخداماً كان مزيج مؤلف من 50 ٪ من PETN و 50 ٪ من TNT باسم Pentrolite و Pentolit .

تبلغ كثافة Pentolit ذو النسبة 50 / 50 حوالي 1.63 ، 1.67 ومعدل انفجاره يبلغ 7450 م / ثا . كما أنه حساس وبشكل عالي للارتطام ويكون استقراره أدنى من استقرار PETN لوحده (T. urbański ، Kwaitkowski و Miladowski) .

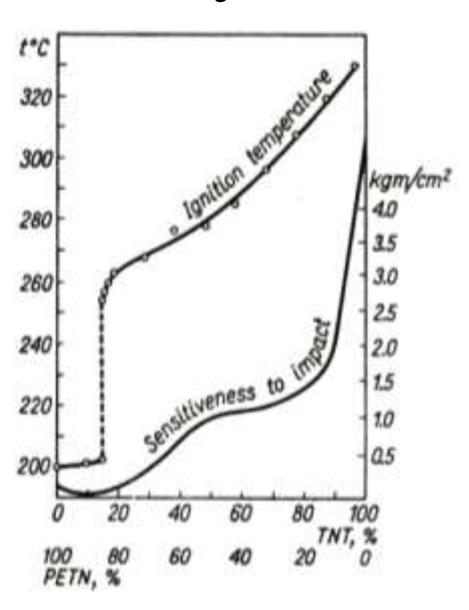
إن معدل الانفجار ، ومقدار التمدد في الكتلة الرصاصية ، وكذلك الحساسية للارتطام بالإضافة إلى درجات حرارة اشتعال الخلطات من PETN و TNT

حسب رأي T. urbanski ، وكذلك معدل الانفجار حسب رأي Laffitte و Parisot كلها أمور موضحة في الجدول 46 وفي الرسوم البيانية التالية :





الشكل 67



الشكل 68

وقد قام Williamson بفحص ودراسة البنية المسبوكة للعديد من الخلطات الصهورة أو شبه الصهورة الحاوية على TNT كمكون واحد ، أما الأخرى فإنها تختار من المواد التالية : نترات الأمونيوم ، PETN ، Cyclonite و Tetryl .

كذلك حضر العالم نفسه قوالب صب من TNT لوحده وعند التعامل مع خلطات من TNT و PETN أو Cyclonite وجد هذا العالم أن PETN يتبلور على شكل مستعلق في TNT .

TABLE 46

EXPLOSIVE PROPERTIES OF MIXTURES OF PETN WITH TNT

Content of TNT %	Rate of detonation (at a density of 1.04, and 30 mm dia.) m/sec	Lead block expansion cm^3	Sensitiveness to impact (50% of explosions) kg/cm^2	Ignition temperature (10°/min) °C	Rate of detonation according to Laffitte and Parisot [9] (at a density of 1.0 and 8 mm dia.) m/sec
0	6005	515	0.20	200	5200
10	5870	480	0.15	201	5000
20	5785	440	0.22	262	4790
30	5675	425	0.42	267	4600
40	5510	390	0.80	275	4550
45	—	—	—	—	4680
50	5490	370	0.99*	277	4650
55	—	—	—	—	4950
60	5385	350	1.25	284	4400
70	5245	340	1.60	295	4100
80	5260	315	1.65	306	3720
85	—	—	—	—	3800
90	5050	295	1.75	317	3650
95	—	—	—	—	2050–3000
100	4865	290	4.10	328	—

* Equals the sensitiveness of tetryl.

هذه الظاهرة تؤدي إلى زيادة في حجم بلورات المركب المستعلق (مثل Cyclonite) وبالتالي تقلل من سيولة (ميوعة) الكتلة شبه المنصهرة عند التسخين ، وأحياناً يصبح مزيج TNT الحاوي على Cyclonite على شكل مستعلق أكثر سيولة عند التسخين ويحدث هذا التفاعل عندما يكون Cyclonite موجوداً على شكل بلورات صغيرة جداً وذات شكل غير منتظم ، وسبب هذا هو إعادة البلورة الذي في حالات معينة يؤدي إلى تشكل كمية صغيرة من بللورات كبيرة نسبياً بدون خفض وإنقاص سيولة الكتلة المنصهرة . في أثناء عملية تصلب مزيج TNT – tetryl لم يؤكد العالم على وجود مركب إضافة ذو مكونين في الكتلة المتصلبة .

اللزوجة هي مقياس آخر هام للخلطات المنصهرة من TNT مع Cyclonite والحاوية بشكل رئيسي على جزيئات مستقلة من RDX وهذا المقياس درسه العديد من العلماء حيث أن اللزوجة تزداد مع زيادة محتوى RDX

RDX ٪ في 100 سم^3 من TNT المنصهر	اللزوجة cP
∴	11.526
10	14.42
20	19.16
30	29.07
40	44.02
50	126.70

وقد درس Koch و Freiwald الميزات الانسيابية وتشتمل على (المرونة واللدانة و اللزوجة) لمستعلق RDX في TNT المنصهر .

الخلطات مع نترات الأمونيوم :

هناك نموذجاً آخر من الخليط المنصهر مع نترات الأمونيوم كمكون أساسي ، وهذه الخلطات تشتمل على مواد تعمل عمل ميزة نترات الأمونيوم من حيث أنها تخفض من درجة انصهاره .

إن معظم هذه المواد هي نترات للعديد من المعادن والأسس (القواعد) العضوية . وهكذا فقد حصل Girard بواسطة خلط كميات متساوية من نترات جواندين ونترات الأمونيوم على مزيج بدرجة انصهاره 140 ْم .

وقد ذكرت المواد التالية في العديد من براءات الاختراع كمواد إضافة إلى نترات الأمونيوم أي تضاف إلى 10 – 20 ٪ من نترات الصوديوم بنسبة 5 ٪ من المواد الأخرى مثل الكلوريد غير العضوي ، اليوريا ، الاسيتات و dicyandiamide .

وما بين عامي 1914 و 1918 استعمل الألمان الخلطات التالية :

(1) رقم 16	(2) رقم 20
60 – 65 ٪ من نترات الأمونيوم	65 – 67 ٪ من نترات الأمونيوم
10 ٪ من نترات الصوديوم	10 – 12 ٪ من نترات الصوديوم
5 ٪ من dicyandiamide	3 ٪ من dicyandiamide
25 – 20 ٪ من TNT	20 ٪ من TNT

تتصـهر هـذه الخلطـات عنـد الدرجـة 105 – 110 ْم . وقـد مـنح مصـنع DynamitA.G براءة اختراع لعدد من الخلطات الحاوية على نترات الأمونيوم و نترات من الأمينات الأليفاتية مثل :

(1) 55 ٪ من نترات الأمونيوم
45 ٪ من نترات إثيللين ثاني أمين .

(2) 60 ٪ من نترات الأمونيوم
40 ٪ من نترات ميثيل الأمين .

(3) 55 ٪ من نترات الأمونيوم
40 ٪ من نترات إثيللين ثاني أمين .
5 ٪ من نترات ميثيل الأمين .

وقد اقترحت قبل الحرب العالمية الثانية بسنوات طريقة مختلفة لخفض درجة انصهار نترات الأمونيوم وهذه الطريقة تتألف من إضافة نترات المغنيزيوم المميأة (أي الحاوي على ماء التبلور) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 N_2O$ إلى نترات الأمونيوم . وبسبب وجود ماء التبلور فإن خلطات كهذه تتصهر عند درجات حرارة دون الدرجة 100 ْم (Boyd) . كذلك تم تصنيع خلطات صهورة مع نترات الأمونيوم كمكون رئيسي وقد استخدمت هذه الخلطات في ألمانيا خلال الحرب العالمية الثانية تحت اسم المتفجرات (S) .

وفـي كل المتفجرات من هذه النوع كـان المكون المصـهور للمزيج هو نترات الأمونيوم مع نترات أخرى مثل : الصوديوم ، البوتاسيوم أو الكالسيوم (مع ماء التبلور) لأسس عضوية مثل : ميثيل الأمين ، ايتيلين ثاني الأمين ، الجواندين

... الخ واليوريا . وبما أنه عند التصلب تصبح هذه الخلطات كثيفة جداً وتنفجر بصعوبة كبيرة ، فإن Cyclonite PETN أو TNT عادة تضاف . إن تركيب بعض هذه الخلطات معطى في الجدول (47) . كما أن تركيب خلطات مشابهة أخرى ، والحاوية على الألمنيوم المعدني معطاة في الجدول 56 .

TABLE 47

COMPOSITION OF AMMONIUM NITRATE MIXTURES

Components \ Mixtures	S-19	H-5	–	43C
Ammonium nitrate	73.3	50	50	45
Sodium nitrate	17.4	5	–	–
Potassium nitrate	–	–	–	–
Calcium nitrate $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	–	15	15	15
Ethylenediamine dinitrate	–	10	–	–
Guanidine nitrate	–	–	10	10
Urea	9.3	–	–	–
Cyclonite	–	20	25	–
TNT	–	–	–	30

كما اقترح Manueli و Berardini وجود مزيج بسهولة مؤلف من نترات الأمونيوم ، نترات الغواندين ونيتروغواندين وبالنسبة لهما فإن مثل هذه الخلطات قد تتصهر عند درجات حرارة دون الدرجة 130 ْم .

إن المتفجر Albite وبالاعتماد على ترخيص Manueli و Berardini يكون مؤلفاً من ستة أجزاء من نترات الأمونيوم ، جزأين من نترات الجواندين وجزأين من نيتروجواندين وقد استخدم في إيطاليا .

كما وجد Urbański و Skrzynecki أن المادة التصلبية المتشكلة بواسطة هذه المكونات تتصلب عند الدرجة 113.2 ْ م وتحتوي على :

60 ٪ من نترات الأمونيوم .

22.5 ٪ من نترات جواندين .

17.5 ٪ من نيترو جواندين .

كما اقترح Leroux استخدام خلطات منصهرة من نترات الأمونيوم مع نترات رباعي ميتيل الأمونيوم .

كذلك تم الاقتراح مؤخراً باستخدام المتفجرات الصهورة بدلاً من المتفجرات شبه الصهورة ، ولهذا الغرض اسُتبدل TNT كمكون بأستيرات النتريل ذات درجة الانصهار المنخفضة نسبياً .

كما يوصي Medard على سبيل المثال باستخدام مزيج مؤلف من 62٪ من نترات الأمونيوم و 38٪ من ثلاثي نترات ثلاثي ميتلول بروبات ، ويكون لمثل هذا المزيج توازن أكسجيني مطابق للاحتراق الكامل .

إن قذيفة بقطر 30ملم وكثافة 1.50 تنفجر بمعدل انفجاري 6150 م / ثا وقذيفة بكثافة 1.10 تنفجر بمعدل 4230 م / ثا ، ويبلغ التمدد في الكتلة الرصاصية 127.5 (مع أخذ حمض البكريك بمقدار 100) .

إن حساسيته للارتطام تكون منخفضة جداً وهي أقل من حساسية TNT .

وقد ينصهر مزيج مكون من 40 ٪ من نترات الأمونيوم و 60 ٪ من ثلاثي نترات ثلاثي ميتلول البروبان عند الدرجة 60 ْم ويستخدم كحشوة مسكوبة للقذائف تتصلب هذه المادة إلى كتلة بكثافة 1.36 معطياً معدلاً إنفجارياً يبلغ 5200 م / ثا .

تصنيع واختيار الخلطات الصهورة :

تحضر كقاعدة عامة الخلطات الصهورة في أواني معدنية مسخنة بالبخار أو الأغلفة المائية ويشغل بمحركات وتفرغ هذه الأواني إما بواسطة الإمالة أو عبر صمام موضوع في أسفل الوعاء .

وفي فرنسا تم تحضير الخلطات الحاوية على حمض البكريك في أنابيب خشبية لتجنب تشكل البكرات ، وقد كانت تسخن بالبخار الحي الذي يحقن من خلال فوهة إيبونيت . (الإيبونيت هو مطاط صلد معالج بالكبريت) , وبعد أن تمزج الكتلة يتوقف التزويد بالبخار ويصفق البخار من فوق طبقة مركب النيترو

بواسطة ماصة زجاجية . يسحب المزيج بواسطة قادوس خشبي والذي تم تبريده فيه بينما ما يزال يحرك بشكل مستمر . بعد ذلك تسكب الكتلة المحببة على صواني خشبية حيث يبرد مرة أخرى ، وما يزال التحريك يستمر خلال التبريد وذلك من أجل إنتاج حبيبات بقطر 10 ملم تقريباً .

ويجب الأخذ بعين الاعتبار ، أن مركبات النيترو العادية عادة ما تكون ذات حساسية عالية للارتطام والاحتكاك إلا أنها تصبح أكثر حساسية عند درجات حرارة مرتفعة وذلك عندما تنصهر (أما عن التغيرات في حساسية TNT فقد درست في المجلد I) وإذا استخدمت أداة ميكانيكية من أجل تحضير الخلطات بواسطة الانصهار ، فإن تركيبها يجب أن يستثني أي إمكانية للاحتكاك أو الارتطام وقد يكون من المفضل استخدام ناقل (محول) مسخن بالبخار أو الأغلفة المائية ومجهز بمحراك يمكن رفعه بواسطة ترتيب معين .

وبعد إبعاد المحراك ، تصب المحتويات بواسطة إمالة الوعاء ، أما عن اختيار الخلطات الصهورة التي تمتلك تراكيب مختلفة وبدرجة انصهار ملائمة ، فإنها تُختار بواسطة التحليل الحراري لنظام مؤلف من مكونين إلى ثلاثة مكونات . إن التحليل الحراري يحدد إما بداية ونهاية عملية التصلب أو بداية ونهاية عملية انصهار المزيج ، ولفحص إمكانية فحص استخدام مزيج ذات تركيب متغير وتحدد فيما إذا كانت المكونات عبارة عن خلطات تصلبية أم مركبات جزيئية .

كذلك يظهر التحليل فيما إذا كانت المكونات وهي في حالة سائلة تشكل نظاماً متجانساً محاليل صلبة . . . الخ . وفي الحقيقة فإن وجود المحاليل الصلبة يؤثر وبشكل ملحوظ على تجانس المزيج مانعة بذلك حدوث تشكل شقوق وصدوع داخلية وإن كانت درجة تصلب المادة التصلبية منخفضة جداً (أي دون الدرجة 60 ْم) ، فقد ترشح (تنز) المادة الانفجارية من القذيفة . بينما تمنع نقطة التصلب العالية جداً حدوث الانصهار وتعقد بالتالي عملية ملئ القذيفة .

إن الدراسات حول التحلل الحراري للخلطات إما أنها تتعامل مع الدراسات النظرية البحتة لعملية تشكل المركبات الجزيئية ، المحاليل الصلبة . . . الخ . مثال ذلك دراسات وعمل Kremann .

إن الأبحاث والدراسات ذات الصلة بالأمور العملية لها هدفين :

(1) تحديد محتويات الأيسومرات المتنوعة في منتجات النترجة ، ومثل هذه الدراسات تشتمل على أعمال Giua حول الأنظمة والتراكيب المؤلفة من أيسومرات DNT و TNT وكذلك دراسات باسكال حول الأنظمة المؤلفة من أيسومرات ثاني نيترو وثلاثي نيترو نفتالين بالإضافة إلى أبحاث Andrew وWyler حول التراكيب المؤلفة من أيسومرات ثاني نيترو البنزين . وقد كانت الرسوم البيانية التي قدمها هؤلاء العلماء مفيدة ومساعدة عند دراسة تراكيب منتجات النترجة .

(2) ولتحديد فيما إذا كان مزيجاً إما ملائماً من أجل حشو القذائف أو من أجل إنتاج ديناميت لا يتجمد . والتحليل الحراري لمكونات الخلطات مثل نيتروجليسرين ، Gntralite تقدم هدفاً عملياً مشابهاً وذلك بواسطة شرح وإيضاح التفاعل المتبادل ما بين هذه المواد ولتحديد فيما إذا كانت تشكل مواد تصلبية بسيطة ، مركبات جزيئية أو محاليل صلبة .

إن الدراسات من هذا النوع والتي تشتمل على عدد من الأبحاث المذكورة في فصول لاحقة من هذا الكتاب ، معينة بالمواد التالية :

(a) خلطات حاوية على مركبات ثلاثي النيترو العطرية

Yefremov الأنظمة والتراكيب الحاوية على TNT ، حمض البكريك ، ثلاثي نيترو سيريسول ، ثلاثي نيترو ريسوسينول ، tetryl ، ثلاثي نيترو الزايلين . . . الخ " .

Wogrinz و Vari للتراكيب الحاوية على TNT و حمض البكريك .

C.A.Taylor و Rinkenbach (التراكيب الحاوية على TNT و حمض البكريك و tetryl) .

Jovinet (التراكيب : حمض البكريك ، نيترو نفتالين) .

Hrynakowski و Kapuściński (التراكيب الحاوية على TNT و حمض البكريك) .

T.Urbauśki و Kwiatkowski (التراكيب الحاوية على حمض البكريك وثاني نيترو نفتالين) .

(b) الخلطات الحاوية على نيترو جليسرين (Kurita ، Tamburrini و Hagui) Medárd و Hackel .

(c) الخلطات الحاوية على PETN : T.Urbański و Desseigne

(d) الخلطات الحاوية على Cyclonite : T.Urbański و Rabek-Gaerońska .

قام Khaibashev و Bogush بفحص التراكيب الثلاثية الحاوية على Cyclonite . وقد اكتشفوا خلطات تصلبية ذات التركيب التالي :

(1) 82 ٪ من m – ثاني نيترو البنزين
9 ٪ من Cyclonite
9 ٪ من ثلاثي نيترو الزايلين .
بدرجة انصهار 80 ْم .

(2) 74.5 ٪ من m – ثاني نيترو البنزين .
7 ٪ من Cyclonite
18.5 ٪ من 1 ، 8 ثاني نيترو نفتالين .
بدرجة انصهار 74.5 ْم .

(e) خلطات من نترات جواندين ، نيترو جواندين و نترات الأمونيوم T.Urbauski و Shrzynecki .

(f) خلطات ذات مكونات ثلاثية من نترات غير العضوية T.Urbauski و Koloolzeijczyk . أكدا على وجود مادة تصلبية ذات التركيب التالي :

66.5 ٪ من NH_4NO_3
21.0 ٪ من $NaNO_3$
12.5 ٪ من KNO_3
درجة التجمد 118.5 ْم .

الخلطات الصهورة الآمنة :

بنهاية القرن التاسع عشر أصبح من الواضح أن بعض المواد المتفجرة تكون آمنة وغير خطرة عند التعامل معها (مثل حمض البكريك) وهي إلى جانب ذلك حساسة جداً للارتطام والذي يحدث عندما تصطدم القذيفة الحاوية للمواد بصفيحة مدرعة ثقيلة .

وقد جرت محاولات لخفض وتقليل حساسيتها وذلك بواسطة إزالة الحساسية Phlegmalization للمادة الانفجارية ، وفي فرنسا تم إزالة الحساسية لحمض البكريك المعد من أجل قذائف خرق المدرعات بواسطة البارافين لهذا الغرض .

يزيل البارافين حساسية حمض البكريك جاعلاً إياه أقل حساسية من TNT . وذلك بوضع البارافين في وعاء من الألمنيوم وتسخينه إلى الدرجة 100 ْم وبإضافة حمض البكريك المسحوق بينما يستمر التحريك بمحراك خشبي . تنقل الحبيبات المتشكلة بهذه الطريقة إلى طاولة حيث تمزج بواسطة حكها مرات عدة عبر غربال .

إلا أن البارافين ليس عامل مزيل للحساسية جيد , فقد وجد أن القطفات الأعلى من الزيت الخام ذات التماسك الشمعي والمؤلفة من العديد من الجزيئات القطبية تكون فعالة وبشكل ملحوظ ولذا فإن إزالة الحساسية قد تتم باستخدام كميات أصغر من المادة المزيلة للحساسية . وهذا الأمر لا يكون مرغوباً وذلك لأن كمية كبيرة من خليط المادة المزيلة للحساسية يضعف المادة الانفجارية .

استخدام شمع مونتان بشكل واسع في ألمانيا ، وعامل مزيل للحساسية جيد وأفضل من البارافين ولذا قبل وخلال الحرب العالمية الأولى استخدم الألمان حشوات من TNT لملئ قذائف خرق وثقب المدرعات والتي تزال حساسيتها بمقدار 6 ٪ بواسطة شمع مونتان .

وخلال الحرب العالمية الثانية أزيلت حساسية PETN بواسطة 10 ٪ (وأحياناً 5 أو 15 ٪) من شمع مونتان الذي استخدم من أجل القذائف الصغيرة (مثل 20 ملم) في ألمانيا .

إن مزج TNT أو PETN مع شمع مونتان عادة ما يتم تحت الماء في درجة حرارة تزيد عن درجة انصهار الشمع (70 ْم) ومع TNT يجب الاحتفاظ بدرجة الحرارة دون الدرجة 80 ْم ومع PETN يسخن الكل إلى الدرجة 95 ْم ويُرّج بقوة بحيث تتشتت المادة المزيلة للحساسية ، يبرد الكل بعد ذلك إلى الدرجة 30 – 35 ْم بينما لا تزال تحرك وتُرج .

ترشح حبيبات وبلورات المادة الانفجارية المغطاة بطبقة شمعية وتجفف عند الدرجة 60 – 65 ْم .

إن تضمين المواد المزيلة للحساسية ذات النموذج الشمعي في المزيج تسهل انضغاط المادة الانفجارية وذلك لأنها تقلل من الاحتكاك بين البلورات . وهكذا فإن مزيجاً ذو كثافة أعلى يمكن الحصول عليه بتطبيق ضغطاً منخفضاً .

إن المواد غير الانفجارية والتي عندما تكون منصهرة تعمل عمل مذيبات للمواد الانفجارية ، وهناك نموذج آخر من العوامل المزيلة للحساسية فمثلاً تم اقتراح Penta erythritol-tetra-acetate كمادة مزيلة لحساسية PETN من قبل Pardoni-Delfion-Bombrini .

إن إزالة الحساسية لـ PETN بنيترو نفتالين الذي أوصى به T.Urbauski تعتمد على نفس المبدأ من الإذابة الجزئية لـ PETN . إن مزيجاً من PETN + 20 ٪ من نيترو نفتالين له نفس الحساسية للارتطام التي يمتلكها Tetryl وبنسبة 40 ٪ من نيترو نفتالين تكون الحساسية نفس حساسية حمض البكريك للارتطام .

تستخدم اليوم Chloro fluoro polymers من نموذج Kel و Exon في الولايات المتحدة الأمريكية كعامل مزيل لحساسية Cyclonite مثل :

90 / 10 Kel / RDX , 3700 F في حبيبات بقطر 0.8 – 1.4 ملم .

94 /6 Exom 461 / RDX في حبيبات بقطر 0.3 ملم .

إن نيترو سيليلوز المذاب (المتحول إلى هلام) بأستيرات حمض الفوسفور يمكن أن يستخدم كذلك لإنتاج متفجرات من نترأمين محببة ومزالة الحساسية جزئياً مثل المزيج :

94 / 3 / 3 HMX / NC / فوسفات tris (β كلور وإيثيل) مع 0.1 ٪ من ثاني فينيل الأمين كمادة استقرار ، في حبيبات بقطر 1 – 7 ملم .

تلعب مركبات إزالة الحساسية في الكلورات والخلطات الانفجارية بيركلورات دوراً هاماً وذلك لأنها ضرورية كمكون قابل للاحتراق . وسوف نناقش هذه المركبات بالتفصيل لاحقاً .

المتفجرات شبه الصهورة وغير الصهورة :

إن التركيب الجزيئي لحمض البكريك عرف في القرن التاسع عشر عندما تم التوصل لمعرفة المركبات العطرية المنترجة بشكل عالي . وقد كان من الواضح أن محتواه من الأكسجين لم يكن كافياً من أجل الاحتراق الكامل (إلى CO_2 و H_2O) وقد اعتبر هذا اكتشافاً دقيقاً بالنسبة للنظرية المغلوطة التي تقول أنه بسبب محتواه غير الكافي من الأكسجين ، فإنه ليس للمادة ميزات انفجارية ، وقد كان يعتقد أن الميزات الانفجارية تتحقق بواسطة مزج حمض البكريك مع العوامل المؤكسدة مثل الكلورات أو نترات البوتاسيوم أو الصوديوم

ولم تجد هذه الخلطات لها تطبيقاً عملياً لأن حمض البكريك يتفاعل تدريجياً نع الأملاح ليشكل بكرات مع انبعاث الحمض الحر . إن البكرات المشكلة بهذا النحو تكون حساسة وبشكل عالي للارتطام والاحتكاك ويتصرف الحمض الحر كعامل حت كيماوي . إن الخلطات مع الكلورات تظهر حساسية خاصة للارتطام والاحتكاك ولذ فقد كان مثار جدل حول قيمته العملية . بالرغم من ذلك فإن فكرة إكمال التوازن الأكسجيني المختل في مركبات النيترو العطرية بواسطة إضافة عوامل مؤكسدة مثل النترات قد تم بطريقة تمكن من إنتاج خلطات نافعة ومفيدة ذات أغراض عملية متنوعة .

حصل Cheltsov على مادة انفجارية مستقرة وملائمة من أجل التخزين وتدعى بـ Gromoboi أو Maizit وذلك بمزج بكرات الأمونيوم مع نترات الأمونيوم بنسبة 72.5 : 27.5 . وللتوصل للاستقرار اللازم و المطلوب استخدم ملح الأمونيوم الذي ليس له ميزات حمضية بدلاً من حض البكريك ، وقد استخدم

نفس المبدأ في بعض البلدان (مثل الولايات المتحدة الأمريكية) لإنتاج المواد الانفجارية التي يكون فيها المكون الأساسي بكرات الأمونيوم مع نترات الأمونيوم .

لقد قاموا كذلك بتجارب واعدة وهامة من أجل استخدام نترات الأمونيوم كمكون للمتفجرات العالية الانفجار . ويجب أن نذكر بشكل خاص التجارب التي استبدل فيها نترات البوتاسيوم الذي يكون على شكل مسحوق بشكل كامل أو جزئي بنترات الأمونيوم وذلك لتحسين قوة التفجير .

وقد أدى هذا إلى خلطات من نترات الأمونيوم مثل Ammonpulver ، M9 و 96 M 15 / 85 ملم . وقد استخدمت في النمسا بواسطة حشو القذائف وذلك في نهاية القرن التاسع عشر إلا أنها لم تستخدم لفترة طويلة وذلك لصعوبة تفجيرها .

اقترح Ohlsson و Norrbin نموذجاً آخر من متفجرات نترات الأمونيوم وذلك من أجل الألغام (انظر لاحقاً) ومع تطور الصناعة الكيماوية العضوية ، تم تقديم مركبات النيترو العطرية من نموذج TNT كمكونات للمتفجرات التركيبية. وبفضل TNT على حمض البكريك وذلك لأنه ليس له ميزات حمضية وبالتالي فهو أقل فعالية كما أظهرت الخلطات مع TNT ومركبات نيترو شبه استقرارية كيماوية جيدة ، تعود الخلطات العلية الانفجار مع كلورات البوتاسيوم والصوديوم أو بيركلورات البوتاسيوم والأمونيوم إلى مجموعة منفصلة حيث أن مزيجاً من هذه الأملاح مع أي مادة قابلة للاحتراق وبكمية مناسبة سوف تعمل كمادة انفجارية .

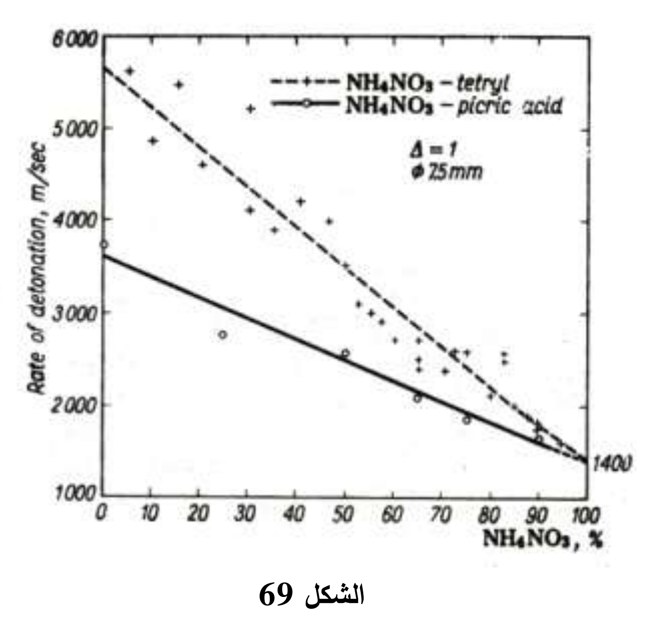
الخلطات مع النترات – وخاصة مع نترات الأمونيوم :

إن خلطات من مركبات النيترو العطرية مع نترات الأمونيوم قد استخدمت بشكل واسع خلال الحرب العالمية الأولى وذلك عندما لم يواجه الطلب المتزايد للمتفجرات العالية الانفجار بمردود كافي من TNT ، ثلاثي نيترو نفتالين ،

حمض البكريك ، ثلاثي نيترو الأنيسول ، ثلاثي نيترو فنيتول ، ثاني نيترو البنزين ، الهكسيل . . . الخ .

ونترات الأمونيوم الذي تم تصنيعه بعد ذلك من النيتروجين الجوي لأول مرة يكون مادة انفجارية متاحة بسهولة وذلك لأنه عند التفكك لا يترك بقايا صلبة ويضمن حجماً عظيماً من المنتجات الانفجارية الغازية ، ولعل ميزته السيئة الأكثر أهمية هي استرطابيته العالية ولكن هذا يعتبر أمراً غير هاماً إذا كانت الشحنة المتفجرة معبأة ومغلقة بشكل محكم .

إن الميزات الانفجارية للخلطات مع نترات الأمونيوم تعتمد العلاقة الكمية بين عامل الأكسدة والمادة الانفجارية أو المادة القابلة للاحتراق .



الشكل 69

وبالنسبة لـ Parisot و Laffitte فإن الدراسات والأبحاث عن الميزات الانفجارية للخلطات من مركبات النيترو العطرية مع نترات الأمونيوم تختلف وتتباين باختلاف التغيرات في تركيب النظام (المجموعة) بطريقة مستقيمة . والرسم البياني في الشكل 69 يظهر إلى أي مدى يعتمد الانفجار على تركيب الخلطات من tetryl أو حمض البكريك مع نترات الأمونيوم .

كذلك حصل T.Urbauski على علاقة مستقيمة لخلطات نيترو النشاء مع الأمونيوم أو نترات الصوديوم ، (الشكل 71) . إن حساسية خلطات مركبات النيترو للارتطام مع نترات الأمونيوم تكون أعلى من حساسية مركبات النيترو النقية وذلك بسبب الاحتكاك الذي تقدمه البلورات الخشنة لنترات الأمونيوم وهذا الأمر يتعلق بخلطات TNT مع نترات الأمونيوم التي قدمها Hackel . ولعل أهم الخلطات المستخدمة بشكل واسع هو نترات الأمونيوم مع ثاني نيترو نفتالين بنسبة تعطي تفككاً كاملاً وبتوازن أكسجيني يصل إلى (:.)

87.5 ٪ من نترات الأمونيوم .

12.5 ٪ من ثاني نيترو نفتالين .

وقد استخدم هذا المزيج بشكل استثنائي خلال الحرب العالمية الأولى من أجل القذائف المدفعية في فرنسا (تحت اسم Schnéiderite) وإيطاليا وروسيا أما المادة المسماة Sznajderyt قد تنفجر Schneiderite عند كثافة تقدر بـ 1.30 وبمعدل يتراوح من 3815 – 5840 م / ثا وذلك بالاعتماد على الطريقة التي تمزج فيها هذه المكونات ، وهو إما أن يستخدم كمسحوق مضغوط على شكل قذائف ذات شحنة بدء من مادة TNT (والتي تدعى باسم SCPT في فرنسا) أو على شكل حبيبات مستحصلة بواسطة التجزئة والتكسير للكتلة المضغوطة .

تصب الحبيبات في القذائف والفراغات تملأ بـ TNT المنصهر . وفي فرنسا، هذا النوع من المواد الانفجارية يحمل اسم STF .

وهذه المادة الانفجارية المستخدمة في فرنسا وروسيا لها التركيب التالي :

78 ٪ من نترات الأمونيوم .

22 ٪ من ثاني نيترو نفتالين .

وخلال الحرب العالمية الثانية لم تستخدم هذه المواد بشكل واسع وذلك لأنها مواد انفجارية ضعيفة وهي ليست ذات قيمة في هذا المجال كما هو الحال بالنسبة لخلطات TNT المشابهة .

إن خلطات TNT مع نترات الأمونيوم قد استخدمت بشكل واسع خلال الحرب العالمية الأولى والثانية في ألمانيا وبريطانيا العظمى و هذه الخلطات تتألف من :

40 ٪ من نترات الأمونيوم .

60 ٪ من TNT .

وقد اكتسبت أهمية كبيرة ، وقد كان معروفاً في ألمانيا باسم : FP 60 / 4 Fullpulver 60 / 40 . وفي بريطانيا عرف باسم Amatol 40 / 60 . وقد سخن إلى درجة تفوق درجة انصهار TNT وبعد ذلك تسكب في قذائف ككتلة شبه منصهرة وبسبب النقص والعوز لمادة TNT في ألمانيا خلال الحرب العالمية الأولى ، استُبدل أولاً جزء واحد بعد ذلك كامل مادة TNT في هذا المزيج بثاني نيترو البنزين ، وأدى هذا إلى مزيج Difp 60 / 40 ذو التركيب التالي :

40 ٪ من نترات الأمونيوم .

60 ٪ من ثاني نيترو البنزين أو مزيج TNT مع ثاني نيترو البنزين .

كذلك استخدم الألمان مزيجاً مشابهاً حاوياً على ثلاثي نيترو الأنيسول من TNT من أجل حشو القنابل الجوية ، وفي بريطانيا استخدمت مواد Amatol أخرى ونقصد بها خلطات نترات الأمونيوم مع TNT بنسب متعددة كما في الجدول 48

TABLE 48

COMPOSITION AND PROPERTIES OF AMATOLS

Name	Composition		Consistency	Properties		
	NH_4NO_3	TNT		Density	Rate of detonation m/sec	Lead block expansion cm^3 (TNT = 290 cm^3)
Amatol 40/60	40	60	Semi-molten	1.54–1.59	6470–7440	320–350
Amatol 45/55	45	55	when hot			
Amatol 50/50	50	50	Can be cast	1.56	7020	340–360
				1.60	5850*	
Amatol 60/40	60	40		1.50	6060**	
				1.60	5600*	350–370
Amatol 80/20	80	20	Loose powder, plastic when hot	1.46–1.50	5080–5920*	370–400
				1.60	5200*	

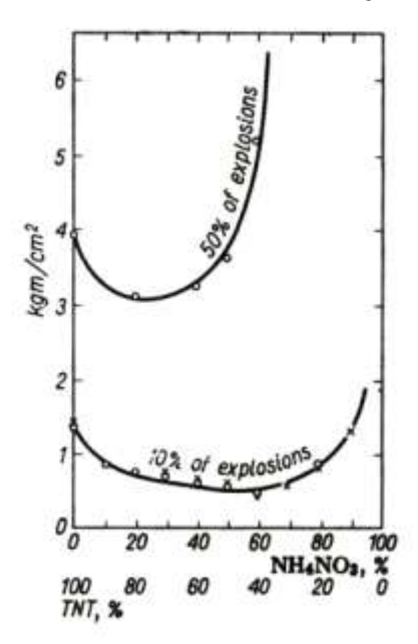
* According to Evans [50].
** In a steel tube 17 mm dia. according to Copp and Ubbelohde [51].

إن الخلطات شبه الصهورة التي تحتوي على 40 – 60 ٪ من مركبات النيترو تتجه نحو الانفصال بعد أن ينصهر مركب النيترو . وخلال الحرب العالمية الثانية استخدمت هذه الخلطات من أجل ملئ قنابل جوية كبيرة ، ولمنع Startification للمكونات (أي انفصال بلورات نترات الأمونيوم) تضاف مواد الاستحلاب إلى الخلطات .

إن الـ Amatol 80 / 20 هو مزيج يقارب النسبة التي تستخدم فيها كل الأكسجين الموجود في نترات الأمونيوم (يبلغ التوازن الأكسجيني +1.2 ٪ في الـ Amatol 80 / 20) ويكون هذا مزيجاً ذو تدفق حر عندما يبرد . وعادة ما يتم حشوه ودكه في داخل القذيفة بواسطة دولاب لولبي ويتم تحميل Amatol 50 / 50 و 60 / 40 إلى داخل القذائف كمواد بديلة للأماتول Amatol 40 / 60 على شكل نصف منصهر والذي يستحصل عليه بواسطة التسخين إلى درجة تفوق درجة انصهار TNT .

إن خلطات TNT مع نترات الأمونيوم تكون أكثر حساسية للارتطام من TNT نفسه ، وكما أوضح Hackel (الجدول 49 والشكل 70) فإن الخلطات

الحاوية على 30 – 60 ٪ من نترات الأمونيوم تكون حساسة بشكل متساوي كما هو الحال في حمض البكريك .



الشكل 70

إن خلطات من هذا النوع يجب ألا تستخدم من أجل ملئ القذائف ذات السرعة الابتدائية العالية ، وذات العيار الثقيل مثل قذائف خرق المدرعات .

إن الـ Amatol الذي يكون على شكل شحنات (قذائف مسبوكة ينفجر بسهولة أكبر من TNT الذي يكون بنفس الحالة والوضع) .

وبداية كان يعتقد أن حجم بلورات نترات الأمونيوم يؤثر على سهولة الانفجار أي أن نترات الأمونيوم المسحوقة بنعومة ودقة تسهل الانفجار .

أوضح Hackel أن السهولة في الانفجار في Amatol تعتمد كذلك على حجم البلورات في TNT المتصلب وتزداد بالتناسب مع الانخفاض في حجم البلورات (أي في تناسب مع معدل تبريد المادة الانفجارية) .

وخلال الحرب العالمية الثانية استعمل كذلك Amatol ذو القوة الانفجارية الزائدة والذي يستبدل فيه جزء من نترات الأمونيوم بـ Cycloite ، وهكذا فقد كان Ammonals الألمانية مطوّرة عن Amatol 50 / 50 ، كذلك استخدم

TABLE 49

SENSITIVENESS TO IMPACT OF TNT MIXTURES WITH AMMONIUM NITRATE (ACCORDING TO HACKEL)

Composition of mixture		Sensitiveness to impact. Impact of a 5 kg weight causing 10% of explosions, kgm/cm²
TNT %	Ammonium nitrate %	
100	0	1.37
90	10	0.85
80	20	0.74
70	30	0.71
60	40	0.64
50	50	0.57
40	60	0.48
30	70	0.53
20	80	0.81
10	90	1.27

ثاني نيترو البنزين في Amatol (الجدول 50) وذلك كمادة بديلة عن TNT

TABLE 50

COMPOSITION OF AMATOLS WITH CYCLONITE

Ingredients	Amatol 39	Amatol 39a	Amatol 40
TNT	50	–	–
Dinitrobenzene	–	50	50
Cyclonite	5–10	15	10
Ammonium nitrate	40–45	35	40

لقد استخدمت المادة الانفجارية اللغمية (للألغام) Donarit أولاً من أجل ملئ القنابل اليدوية وتصنيع قذائف التدمير خلال الحرب العالمية الأولى . وهي تتألف من : 80 ٪ من نترات الأمونيوم .

12 ٪ من TNT .

4 ٪ من نيتروجليسرين (المحوّل إلى هلام بواسطة القطن الغرواني) .

4 ٪ من طحين الخشب .

وبسبب وجود نيترو جليسرين ، فقد وُجد أن هذه المادة تكون أكثر حساسية للبواعث والدوافع الميكانيكية (فهو ينفجر عندما يصطدم بوزن 2 كغ يسقط من ارتفاع 30 سم) .

لذا فقد اقترح Kast مادة انفجارية بديلة وتدعى Perdit والتي تتألف من :

72 ٪ من نترات الأمونيوم .

10 ٪ من بيركلورات البوتاسيوم .

15 ٪ من DNT السائل .

3 ٪ من طحين الخشب .

تعطي هذه المادة تمدداً في الكتلة الرصاصية يبلغ مقداره 380 سم^3 ، وقد استخدم بشكل واسع حتى نهاية الحرب العالمية الأولى ليس فقط من أجل القنابل اليدوية وقذائف التهديم والتخريب بل كذلك من أجل حشو القذائف ذات سرعة فوهية منخفضة .

وبعيداً عن المتفجرات التركيبية مع نترات الأمونيوم ، فإن الخلطات مع نترات أخرى تكتسب كذلك أهمية آنية مثلاً :

استخدم المزيج في روسيا خلال الحرب العالمية الأولى من أجل ملئ القنابل اليدوية ولهذا المزيج التركيب التالي :

60 ٪ من TNT .

35 ٪ نترات البوتاسيوم .

4 ٪ من نترات الأمونيوم .

كذلك استُخدم Baratol في بريطانيا خلال الحربين العالميتين الأولى والثانية وهو يتألف من نترات الباريوم و TNT بنسب 60 : 40 .

وهناك مادة انفجارية أخرى تدعى Macarit وهو ذات تركيب يذكره Macar حسب التالي :

28 ٪ من TNT .

72 ٪ من نترات الرصاص .

وقد حقق هذا المركب كذلك بعض الأهمية قبل الحرب العالمية الأولى . كذلك استخدمت مادة مشابهة تحت اسم Piombitto في إيطاليا وفي نفس الوقت وذلك من أجل ملئ القذائف المدفعية . وخلال الحرب العالمية الأولى وفي الولايات

المتحدة الأمريكية استخدمت المتفجرات Trojan بشكل واسع من أجل ملئ القنابل اليدوية وقنابل الهاون . إن المكون الانفجاري كان نيترو النشاء :

23 – 27 ٪ نيترو النشاء .

31 – 25 ٪ من نترات الأمونيوم .

36 – 40 ٪ من نترات الصوديوم .

1.5 – 2.5 ٪ من الفحم النباتي (أو الحيواني) .

0.5 – 1.5 ٪ من زيت التشحيم .

0.5 – 1.5 ٪ من كربونات الكالسيوم أو أكسيد المغنيزيوم .

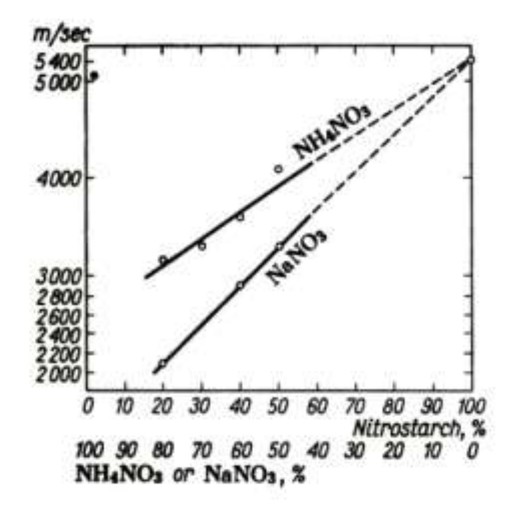
0.2 – 0.4 ٪ من ثاني فينيل الأمين .

∴ – 1.2 ٪ من الماء .

وبما أن هذه المادة الانفجارية غير قابلة للاشتعال ، فإنها تحّمل بواسطة الدك بسدادة خشبية .

وقد كان Grenite مادة نيترو نشوية حبيبية أخرى من أجل ملئ القنابل اليدوية المؤلفة من 97 ٪ من نيترو النشاء مع زيت تشحيم (1.5 ٪) والصمغ العربي (1.5 ٪) كمواد تحبيب .

لقد درس T.Urbański الميزات الانفجارية لخلطات نيترو النشاء (الحاوية على 12.7 ٪ من النيتروجين) مع نترات الأمونيوم أو نترات الصوديوم . إن قيم معدل الانفجار للخلطات ذات الكثافة 1.0 معطاة في الشكل (71) وهي تتوافق مع قاعدة Laffitte التي تقول أن التنوع والتغير في معدل الانفجار مع تراكيب الخلطات مع نترات الأمونيوم يكون على الأغلب مستقيماً . وهناك أمثلة أخرى عن المتفجرات غير الصهورة وهي Ammonite ذات التركيب الموضح في الشكل 51 .



الشكل 71

إن الحاجة لنترات الأمونيوم في ألمانيا (منذ عام 1944) أدى إلى استخدام مزيج TNT مع 40 ٪ من نترات الصوديوم ومؤخراً مع 50 – 60 ٪ من كلور الصوديوم من أجل ملئ القذائف كقذائف مسبوكة . وقد استخدم كلور الصوديوم فقط من أجل المحافظة على وزن القذيفة الصحيح ، وأحياناً تستخدم سيليكات الصوديوم أو البوتاسيوم بدلاً من كلور الصوديوم .

وهكذا فإن الاستهلاك من مادة TNT لا يحتاج أن يزداد بينما تماسك وكثافة Amatol تبقى في الخلطات والتي بدورها تتفادى الحاجة إلى تغيير تصميم القذائف وكذلك طريقة الحشو . مثل هذه الخلطات استخدمت بنفس الحد الذي استخدمت فيه Amatols من أجل حشو القذائف ، القنابل اليدوية . ومن الواضح أنها كانت ذات قيمة عالية .

TABLE 51

THE COMPOSITION OF AMMONITES

Ingredients	H−1	H−8
Ammonium nitrate	50	50
Potassium nitrate	—	25
Calcium nitrate ($4H_2O$)	15	—
Cyclonite	25	15
PETN	10	10

كذلك في اليابان تم تصنيع المتفجرات المؤلفة من 60 ٪ من ثلاثي نيترو الأنيسول و 40 ٪ من نترات الأمونيوم وقد استخدمت من أجل حشو القنابل .

وخلال الحرب العالمية الثانية اسُتخدم مزيج من TNT (48 %) مع بكرات الأمونيوم (52 ٪) والتي تعرف باسم Picratol من أجل استبدال بكرات الأمونيوم النقية (المتفجرات D) في الولايات المتحدة . وقد كان هذا المزيج شبه الصهور يصب في القذائف في درجة حرارة تزيد عن درجة انصهار TNT ، وبعد التصلب كانت كثافة المزيج 1.62 .

وبالتوافق مع الرأي السائد في ذلك البلد بأن بكرات الأمونيوم هي مادة انفجارية ذات حساسية منخفضة للارتطام ، فقد استخدم من أجل حشو قذائف خرق المدرعات . كذلك استخدمت خلطات مسحوقة متعددة من بكرات الأمونيوم والألمنيوم من قبل اليابانيين خلال الحرب العالمية الثانية وسوف نناقش هذا لاحقاً .

إن تحضير خلطات نترات الأمونيوم غير الصهورة (مسحوق سائب) عادة ما يتم بنفس الطريقة التي فيها تصنيع المتفجرات اللغمية التركيبية .

وبما أن المتفجرات العسكرية ليست حساسة جداً للمحرضات (البواعث) الميكانيكية ومن الضروري لها الحصول على كثافة عالية ، لذا فإن المزج عادة يتم بواسطة مطاحن ذات رص حدِّية وعادة ما يتم خلط ومزج المتفجرات شبه الصهورة في عجانات حيث يسخن أولاً نترات الأمونيوم إلى درجة حرارة تبلغ 85 – 90 ْم وبعد ذلك يصب على شكل TNT منصهر . وبعد التحريك تبرد المادة في العجّانة لتعطي كتلة بلورية ممزوجة ومختلطة .

الخلطات مع الألمنيوم والمعادن أخرى :

إن الإضافة إلى مادة انفجارية مواد قابلة للاشتعال والتي تحترق مع انبعاث شديد جداً للحرارة هي ميزة حسنة على الرغم من حقيقة أن التوازن الأكسجيني قد يضعف .

والحرارة المستحصل عليها بهذه الطريقة تكون كبيرة جداً ودرجة حرارة منتجات الانفجار تكون عالية جداً . وقد تم اقتراح المعادن التالية من أجل هذا الهدف وهي : المغنيزيوم ، الألمنيوم ، الزنك ، وكذلك السيليكون وأحياناً يستخدم السيليكون الحديدي والسيليكون الألمنيومي ، سيليسيد الكالسيوم .

وقد كان Deissler هو أول من أوصى باستخدام الألمنيوم كمكون للمواد الانفجارية وتبعه Goldschmidt و Escales ، Vondahman و Roth .

وفي السنوات الأخير قام Kast بفحص ودراسة المتفجرات العسكرية الحاوية على الألمنيوم . يتأكسد المغنيزيوم والزنك بسهولة كبيرة وتكون عرضة للخضوع للأكسدة خلال مرحلة تخزين الخلطات الحاوية على هذه المواد وبالتالي فهي نافعة و لا تستخدم لأغراض عسكرية . وبعيداً عن هذا ، فإن المغنيزيوم مادة قيّمة للعديد من خلطات الصواريخ النارية ، مثل تلك المواد المستخدمة في الإشارات اللاسلكية أو من أجل المعالجة بالألمنيوم ، والتي يكون من الصعب إيجاد بديل لها . وباستثناء سيليسيد الكالسيوم فإن خلائط السيليكون تحترق بصعوبة كبيرة وهي أقل فعالية ولهذا السبب فإن سيليسيد الألمنيوم والكالسيوم هي الأكثر استخداماً .

وفي البداية كان يستخدم الألمنيوم على شكل مسحوق ناعم (برونز الألمنيوم) وقد وُجد بعد ذلك أن مثل هذه الدرجة العالية من التجزئة والتقسيم ليست ضرورية ويمكن الحصول على نتائج جيدة مع قشور الألمنيوم ، وخاصة تلك على شكل ندف وقشارة . إن الشكل الأخير ذو ميزات هامة وذلك لأن السطح الإجمالي الأصغر للألمنيوم الموجود في الخليط يبطئ من معدل الأكسدة خلال مرحلة التخزين . وفي المواد الانفجارية التي لا يكون فيها فائض من الأكسجين يتفاعل الألمنيوم مبدئياً مع ثاني أكسيد الكربون المتشكل كمنتج انفجاري وذلك حسب الموازنة :

$$3CO_2 + 2Al = 3CO + Al_2O_3 + 180.7\ Kcal \qquad (1)$$

إن تأثير الحرارة لهذا التفاعل يكون عظيماً جداً وهو يسهم بشكل كبير في التوازن الحراري العام وبداية كان إضافة الألمنيوم مقتصراً على المتفجرات ذات التوازن الأكسجيني الإيجابي أي الخلطات الحاوية على كمية لا بأس بها من حامل الأكسجين .

وبالرغم من ذلك ، في أثناء الحرب العالمية الثانية ، وسع الألمان استخدام الألمنيوم وذلك بإضافته إلى مركبات النيترو ، مثلاً أن يضاف إلى مزيج من TNT مع الهكسيل . وقد يكون تناقضاً ظاهرياً إضافة الألمنيوم لمثل هذه المواد الانفجارية وذلك لأن هذا سيؤدي إلى اختزال كبير لحجم الغازات .

$$3CO + AL \longrightarrow 3C + AL_2O_3 \qquad (2)$$

إلا أنه ، تحت الضغوط العالية جداً السائدة خلال التفجير يتفكك أحادي أكسيد الكربون جزئياً إلى ثاني أكسيد الكربون والكربون ، ويتفاعل الألمنيوم مع ثاني أكسيد الكربون حسب الموازنة (1) ومع الماء حسب الموازنة (3) .

$$3H_2O + 2AL \longrightarrow 3H_2 + AL_2O_3 \qquad (3)$$

وهذا سوف ينشر حرارة ملحوظة وهكذا فإنه باستبدال 15 ٪ من TNT – الهكسيل بالألمنيوم سوف تزداد حرارة الانفجار من 1000 كيلو كالوري / كغ إلى 1400 كيلو كالوري / كغ .

وفي متفجرات نترات الأمونيوم العسكرية الحاوية على الألمنيوم ، حتى تلك التي يكون فيها التوازن الأكسجيني سلبياً ، يكون التفاعل الرئيسي هو أكسدة الألمنيوم بواسطة التفاعل مع نترات الأمونيوم .

$$2Al + NH_4NO_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2H_2 + 2350 \text{ Kcal / Kg} \ .$$

يبلغ حجم الغاز 5.2 لتر / كغ ودرجة حرارة الانفجار المحسوبة تبلغ 5400 ْم ومن الممكن أن يتفاعل الألمنيوم مع النيتروجين ليشكل نتريد الألمنيوم (Al_2N_2) كذلك يكون التفاعل ناشراً للحرارة (-AH = 80 Kcal) وقد تم هذا العمل في Chemisch – Technische Reichsanstlt في ألمانيا في الفترة ما بين الحربين الألمانيتين .

إن الخلطات الحاوية على عامل أكسدة مثل نترات الأمونيوم ونترات الألمنيوم تدعى باسم Ammonals .

إن النظام (المجموعة) نترات الأمونيوم ، الألمنيوم ، مركبات النيترو (مثل TNT) يُتوقع منها أن تخضع لتفكك تدريجي مثل ذلك الذي يحدث في القذائف المخزنة والقنابل المحشوة بخلطات مثل هذه وبالتالي فإن تغيرات سوف تحدث مؤدية إلى أكسدة الألمنيوم .

وبشكل واضح ، فإن الخليط الحاوي على الألمنيوم المؤكسد له قوة انفجارية أقل من قوة نفس المزيج الحاوي على الألمنيوم المعدني ، لذا فمن الضروري والهام تحديد آلية أكسدة الألمنيوم ولقد أصبح من الواضح أن يكون سبب هذا وجود الشوائب في نترات الأمونيوم وليس في نترات الأمونيوم نفسها .

وقد أظهرت تجارب Chaylan أن الخلطات المؤلفة من نترات الأمونيوم النقية ، TNT و الألمنيوم هي خلطات مستقرة ضمن درجات الحرارة 60 – 95 ْم وعند الدرجة 100 ْم وبعد مرور 1000 ساعة من التسخين ، ينبعث فقط بضعة سم^3 من الغازات ، وقد أظهرت التجربة والخبرة أن كميات ضئيلة من الكلوريدات في نترات الأمونيوم يجب أن يتم تجنبها وذلك لأنها تحرض الألمنيوم على التفاعل حتى ضمن درجة حرارة الغرفة .

كذلك يخضع الألمنيوم للتفاعل تحت الحت والصدأ التي تسببه الجدران المعدنية للقذيفة والتي لم يُشرح حتى الآن بشكل كامل ومفصل .

وعلى كل حال فإن سببه وأصله يكون كيماوياً كهربائياً ، وقد أظهرت البيانات الأخرى أن الألمنيوم يتفاعل مع خلائط النحاس ، ومن المعروف جيداً أن نترات الأمونيوم ينشر الأمونيا عند التخزين وخاصة بوجود الرطوبة وقد وجد أن كمية الأمونيا المنبعثة بوجود الألمنيوم تكون أعظم بكثير ، كما أن انبعاث الأمونيا يكون غير مرغوباً بشكل خاص في الخلطات الحاوية على TNT بينما يتفاعل TNT مع الأمونيا ليعطي مركبات قابلة للاشتعال بسهولة (المجلد I) .

وحسب رأي Aubertein فإن جزيئات الألمنيوم المستخدمة كمكون في المواد الانفجارية قد يغطى بنسبة 2 – 8 ٪ من البارافين ، زيت معدني أو الراتنج وذلك لمنع التفاعل السابق لأوانه مع مكونات أخرى .

كانت Ammonals مجهزة أصلاً من أجل الاستخدام في الألغام (المناجم) وفي النمسا مثلاً ، استخدم Ammonals ذات التركيب التالي في الألغام (المناجم) الخالية من الغاز :

80 – 90 ٪ من نترات الأمونيوم .

4 – 6 ٪ من فحم النبات .

4 – 18 ٪ من الألمنيوم .

وبعد ذلك أصبح استخدام Ammonals في مناجم الفحم بمنشآتها وتوابعها ممنوعاً واقتصر استخدامها على العمليات الأرضية مثل المشاجرات . وخلال الحرب العالمية الأولى استخدم Ammonals بشكل خاص لهذا الغرض فقط .

استخدم Ammonals إلى حد ما في روسيا وبريطانيا وتركيبته تتألف من :

65 ٪ من نترات الأمونيوم .

15 ٪ من TNT .

17 ٪ من الألمنيوم .

3 ٪ من الفحم النباتي أ والحيواني .

إن وجود الفحم النباتي أو الحيواني غير ضروري ، وخلال الحرب العالمية الأولى كانت هناك ألغام روسية مشحونة بـ Ammonals بدون الفحم :

68 ٪ من نترات الأمونيوم .

15 ٪ من TNT .

17 ٪ من الألمنيوم .

كذلك فإن المفجرات من أجل بدء قذيفة Schneiderite في القذائف الروسية كانت مملوءة بخليط الألمنيوم :

65 ٪ من نترات الأمونيوم .

15 ٪ من TNT .

20 ٪ من الألمنيوم .

وحسب رأي Förg فإنه قبل عام 1914 ، تم تصنيع T. Ammonal من قبل مصنع G.Roth في Felixdorf وقد استخدم من أجل حشو القذائف الجوية في النمسا وتركيب هذه المادة الانفجارية يتألف من .

45 ٪ من نترات الأمونيوم .

30 ٪ من TNT .

23 ٪ من الألمنيوم .

2 ٪ من الفحم النباتي .

ويعطي Kast لهذه المادة الأرقام التالية كصفة مميزة لقوتها الانفجارية :

حرارة الانفجار	1465 كيلو كالوري / كغ
حجم الغازات (Vo)	605 لتر / كغ
درجة حرارة الانفجار	4050 ْم .
الضغط النوعي (f)	9900 م

معدل الانفجار في أنبوب حديدي وفي كثافة 1.62 يبلغ 5650 م /ثا

التمدد في الكتلة الرصاصية 470 $م^3$

في ألمانيا استخدم " Deutsch Ammonals " من أجل حشو قذائف ذات عيار كبير وقد استخدمت Ammonals مختلفة إلى حد ممكن قياسه وتقديره من أجل ملئ القنابل ، الألغام الأرضية في إيطاليا وغلى حد أقل في فرنسا . إن تركيب هذه المواد موضح في الجدول 52 .

تحتوي Ammonals على القليل من TNT أو أنها لا تحتويه إطلاقاً والذي ينفجر بصعوبة ولذا فإنها لا تضغط ولكنها تُدك إلى حد الكثافة المنخفضة نسبياً ولنفس الأسباب فقد كان استخدامهم مقتصراً على القذائف ذات السرعة الفوّهية المنخفضة .

TABLE 52

COMPOSITION OF AMMONALS

Ingredients	Italian ammonals		Belgian Sabulite	French	British	German
	Nitramit	Echo				
Ammonium nitrate	72	62	78	65	64	54
TNT	–	–	8	15	15	30
Nitrocellulose	–	5.5	–	–	–	–
Paraffin	6	–	–	–	–	–
Animal grease	–	7.5	–	–	–	–
Charcoal	–	–	–	10	3	–
Aluminium	22	25	–	–	18	16
Calcium silicide	–	–	14	10	–	–

أما القذائف ذات السرعة الفوهية العالية فإنها تحمّل بالضغط بـ ammonals الفنيـــة بمـــادة TNT (T أو ammonals الألمانيـــة) . لقـــد اســـتخدمت Ammonals عندما تطلب الأمر الحصول على قوة تفجر عالية (مثل ملئ الطوربيدات) .

والمثـال الآخـر عـن ammonals الألمانيـة البسـيطة والحاويـة علـى نتـرات الأمونيوم كان تلك المستخدمة من أجل حشو القذيفة خلال الحرب العالمية الثانية. كما أن تركيبها معطى في الجدول 53 .

وبالنسبة لتركيب Ammonals الأمريكية فهي موجودة في الجدول 54 .

TABLE 53

COMPOSITION OF GERMAN AMMONALS

Ingredients	Fp* 19	Fp* 13-113	Fp* 110
Ammonium nitrate	35	70	90
TNT	55	20	–
Naphthalene	–	–	5
Wood meal	–	–	2.5
Aluminium	10	10	7.5

* Fp stands for Füllpulver.

TABLE 54

COMPOSITION OF U.S. AMMONALS

Ingredients	1	2	3
Ammonium nitrate	22.0	72.0	65.0
TNT	67.0	12.0	added 15.0
Aluminium (fine powder)	11.0	16.0	16.0
Aluminium (coarse grain)	—	—	16.0
Charcoal			3.0

وخلال الحرب العالمية الأولى استخدم نموذجاً آخر من المواد الانفجارية (Mischpulver) من قبل الألمان من أجل ملئ وحشو القنابل اليدوية . وقد كان هذا مسحوقاً أسوداً ممزوجاً مع بيركلورات البوتاسيوم والألمنيوم والمزيج يتألف من :

83 ٪ من المسحوق الأسود .

12 ٪ من بيركلورات البوتاسيوم .

5 ٪ من الألمنيوم .

إن وجود بيركلورات والألمنيوم يضفي ميزات انفجارية عالية على المزيج . كذلك يستخدم Ammonal بيركلورات في بريطانيا من أجل ملئ وحشو الألغام الأرضية وهو يتألف من :

78 ٪ من بيركلورات الأمونيوم .

16 ٪ من البارافين .

6 ٪ من الألمنيوم .

وبعد الحرب العالمية الأولى كان استخدام Ammonal مقتصراً على (مقالع الحجارة) ، في مناجم الفحم وقد حظر استخدامه وذلك لأن درجة حرارة لهبه العالية (بسبب وجود الألمنيوم المعدني) تجعله خطراً هناك وبشكل فطري . وفي إسبانيا وخلال الحرب الأهلية الإسبانية استخدمت قوات الجنرال فرانكوالـ I Ammonal المؤلف من :

92.4 ٪ من نترات الأمونيوم .

6,6 ٪ من فحم النبات .

1.0 ٪ من الألمنيوم .

وخلال الحرب العالمية الثانية استمر استخدام الألمنيوم في المتفجرات العسكرية وعلى نطاق واسع . وهكذا فقد تم حشو الألغام البحرية والطوربيدات الألمانية بمزيج صهور من الهكسيل و TNT الذي يُستكمل بنسبة 1 – 25 ٪ من الألمنيوم المعدني (Trial) .

وقد استبدل TNT جزئياً بثاني نيترو نفتالين في خليط KMA . وبالتبادل ، فقد استبدل الهكسيل بثاني نيترو فينيل الأمين ليشكل خلطات S– 6 الصهورة

TABLE 55

COMPOSITION OF KMA AND S-6 MIXTURES

Ingredients	KMA	S-6	S-6 modified
TNT	40	40	30
Dinitronaphthalene	20	—	—
Hexyl	30	30	30–35
Dinitrodiphenylamine	—	20	15–20
Aluminium	10	10	15–25

TABLE 56

COMPOSITION OF S-TYPE SUBSTITUTE MIXTURES

Ingredients	S-16	S-19 (modified)	S-22 (with cyclonite)	S-22 (with hexyl)	S-26 (with hexyl)
Ammonium nitrate	32	55	44	44	55
Sodium nitrate	6–8	9	9	9	9
Potassium nitrate	0–2	4.2	3	3	4.2
Ethylenediamine dinitrate (PH-Salz)	10	—	14	14	—
Urea	—	1.8	—	—	1.8
Hexyl	—	—	—	15	15
Cyclonite	10	15	15	—	—
Aluminium	40	15	15	15	15

وقد اقترح Hail في Reichsanstal–Chemiscjh – Tchnische في برلين استبدل الخلطات الصهورة من النموذج – S والتي أنتجت في نهاية الحرب العالمية الثانية وذلك بسبب العوز والنقص في مركبات النيترو .

إن تركيب هذه الخلطات معطى في الجدول 56 ومن أجل ملئ وحشو V_2 Trialen missiles ، استخدم مزيج من TNT ، Cyclonite والألمنيوم في ألمانيا . وهناك مادة انفجارية أخرى وهي الهكسيل وتتألف من :

71 ٪ من Cyclonite .

4 ٪ من شمع مونتان .

25 ٪ من الألمنيوم .

تصب (تسبك) الصفائح المشكلة من هذه المادة الانفجارية إلى داخل القذيفة ، وتملأ الفراغات ما بينها بخليط صهور مثل KMA .

وفي بريطانيا العظمى تم تطوير المادة الانفجارية المصبوبة (المسبوكة) Torpex خلال الحرب العالمية الثانية ، وهي تتألف من 41 ٪ من RDX ، 41٪ من TNT و 18 ٪ من الألمنيوم . وقد استخدم من أجل حشو الطوربيدات والقنابل . وبسبب حساسية Torpex تم إحداث عدداً من التعديلات والتطورات مثل المواد الانفجارية المسبوكة DBX و HBX (الجدول 57) .

TABLE 57

Ingredients	DBX	HBX
RDX	21	39.6
TNT	40	37.8
Ammonium nitrate	21	–
Aluminium	18	17.1
Desensitizer	–	5.0
Calcium chlorate	–	0.5
Density	1.68	–

وفي الولايات المتحدة الأمريكية ، استخدم Trilonal وهو مزيج مسبوك مؤلف من 80 ٪ من TNT و 20 ٪ من الألمنيوم . وهو يعطي كثافة تصل إلى 1.73 .

وفي اليابان استخدم مزيج مسبوك مؤلف من 60 ٪ من ثلاثي نيترو الأنيسول و 40 ٪ من الألمنيوم ومن أجل حشو القذائف الحارقة ذات الانفجارية العالية ، وعند التصلب كان لهذا المزيج كثافة 1.90 .

إن E – 4 هي مادة نترات الأمونيوم غير الصهورة الانفجارية والمؤلفة من :

44 ٪ من نترات الأمونيوم .

10 ٪ من نترات الصوديوم .

2 ٪ من اليوريا .

14 ٪ من الهكسيل .

30 ٪ من الألمنيوم .

وخلال الحرب العالمية الثانية استخدم اليابانيون خلطات بالألمنيوم أو سيليكون – الحديدي وهناك بعض الأمثلة المجدولة أدناه في الجدول (58) .

TABLE 59

INFLUENCE OF THE INGREDIENTS ON THE EXPLOSIVE POWER OF MIXTURES

Ingredients	Single explosive	Mixtures with addition of		
		10% of silicon	10% of ferro-silicon	10% of calcium silicide
PTN	146	152	148	146
Cyclonite	135	143	141	140
Picric acid	100	108	102	106
TNT	94	93	94.5	96

ومؤخراً ، قامت شركة Dow – Chemical (Michigan ، Midland) بتطوير المادة الانفجارية MS – 80 اللدنة (البلاستيكية) القوية والجديدة والتي تحتوي على 20 ٪ من الألمنيوم . وليس هناك تفاصيل جديدة حول التركيب والتوليفة .

وبالإضافة إلى الألمنيوم ، سيليسايد الكالسيوم أو سيليكون الحديدي ، يُوصى باستخدام السيليكون .

توضح الأرقام المقارنة تأثير إضافة هذه المركبات على قوة المادة الانفجارية والتي قدمها العالم Sartorius (الجدول 59) . وتم إيضاح مقدار هذه القوة ، حسب التمدد في الكتلة الرصاصية (مع أخذ حمض البكريك بمقدار 100) .

TABLE 59

INFLUENCE OF THE INGREDIENTS ON THE EXPLOSIVE POWER OF MIXTURES

Ingredients	Single explosive	Mixtures with addition of		
		10% of silicon	10% of ferro-silicon	10% of calcium silicide
PTN	146	152	148	146
Cyclonite	135	143	141	140
Picric acid	100	108	102	106
TNT	94	93	94.5	96

كذلك تم ملاحظة أن الزيادة في تمدد الكتلة الرصاصية تسببه إضافة السيليكون تكون أصغر بمقدار النصف أو الثلثين من الزيادة التي تسببها إضافة الألمنيوم . ويبدو الزنك وكأنه أكثر فاعلية ولم يجد له أي تطبيق عملي .

تحضير خلطات من النموذج - S :

يذكر الوصف التالي من أجل تحضير الخليط S – 16 كمثال :

تحضر في وعاء من الستانلس ستيل بسعة 500 كغ ومزود بمحراك ومسخن بخارياً إلى الدرجة 118 ْم كمية 250 كغ من المزيج وذلك بسكب المكونات حسب التسلسل التالي :

50 كغ من ثاني نترات إيثيلين ثاني الأمين .

30 كغ من نترات الصوديوم .

10 كغ من نترات البوتاسيوم .

160 كغ من نترات الأمونيوم .

تضاف المكونات ببطء وعلى دفعات بحيث يسخن المزيج قبل أن تضاف الدفعة التالية . ومن الضروري منع درجة الحرارة من الانخفاض دون 90 ْم وإلا فإن الانصهار سوف يستمر .بعد أن تقدم كل المكونات إلى الوعاء ترتفع درجة

الحرارة إلى 113 – 115 ْم وعند هذا الحد من درجة الحرارة يشكل المزيج مصهوراً واضحاً في الدقيقة 20 .

وإن بقي المزيج عكراً يكون التسخين الإضافي والتحريك لازماً وضرورياً .

عندما يكتمل الانصهار ، يسمح للمزيج أن يتوقف بدون تحريك لمدة 5 دقائق وبعد ذلك تفرغ المحتويات عبر صمام سفلي إلى وعاء آخر موضوع في الأسفل ، بعد ذلك تضاف 200 كغ من مسحوق الألمنيوم و 50 كغ من Cyclonite . تنخفض درجة الحرارة ولكن يجب ألا يسمح لها بالانخفاض دون 100 ْم ، بعدئذ تسخن محتويات الوعاء إلى الدرجة 113 ْم بينما يستمر التحريك لمدة عشر دقائق وبعد التحريك تسبك الكتلة مباشرة إلى القذائف أو صواني حيث يتصلب ، مشكلاً طبقة بثخانة 2 سم . بعد ذلك تتجزأ القطعة إلى قطع والتي توضع في القذائف ويملأ الفراغ الموجود بينها بمادة حديثة أو TNT أو خليطة من TNT و Cyclonite .

وبما أن المزيج يكون مسترطباً بشكل عالي ، فإنه تجب حمايته ضد الرطوبة الجوية وخلال الانصهار يكون من الضروري تجنب التماس بين الخليط والنحاس الأصفر أو أية خلائط نحاسية أخرى وذلك لأن الأخيرة تكون عرضة للتفاعل مع الألمنيوم المعدني . يجب غسل الأوعية والغلايات بالماء كل 24ساعة وذلك لإبعاد كل بقايا ومخلفات المزيج .

الخلطات مع الكلورات و بيركلورات :

الخلطات مع كلورات البوتاسيوم والصوديوم :

اقترح في وقت مبكر العالم Berthollet إحلال نترات البوتاسيوم التي تكون على شكل مسحوق أسود بكلورات البوتاسيوم والتي حضرها لأول مرة في عام 1786 . وهكذا ينبعث مسحوقاً أبيض والذي يكون خليطاً من كلوريت البوتاسيوم مع السكر . إلا أنه ثبت أن هذا المزيج يكون حساساً وبشكل خاص للارتطام والاحتكاك وبالتالي فإن استخدامه وتحضيره يكون خطراً وبشكل كبير .

وقد أظهرت التجارب أنه ليس للكلورات البوتاسيوم النقية ميزات انفجارية ولكنه عندما يستخدم في خلطات مع مواد قابلة للاشتعال مثل السكر ، النشاء ، أو الألمنيوم فإنه يعطي زيادة في القوة الانفجارية للمادة ذات الحساسية العالية للتأثير الميكانيكي وخاصة للاحتكاك .

وقد حدث انفجار هائل وكارثي في مصنع كلورات البوتاسيوم في St.Helens قرب ليفربول في عام 1988 ، حيث نشبت النيران المخازن التي كانت فيها البراميل الحاوية على 150 طن من كلورات البوتاسيوم . فقد احترقت أولاً محتويات المخزن إلا أنه بعد وقت قصير حدث انفجار .

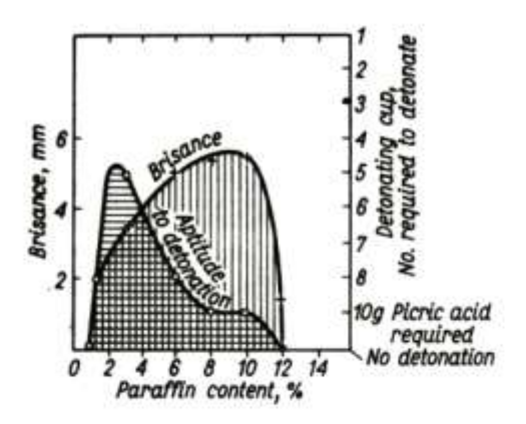
وحقيقة هذا الانفجار هي أن بعض كلورات البوتاسيوم ينصهر في النار وفي الملح المنصهر ، مع خشب البراميل مشكلين بذلك مزيجاً ينفجر تحت تأثير درجة الحرارة العالية .

إن تصنيع واستخدام بعض الخلطات الحاوية على كلورات البوتاسيوم والصوديوم ممنوعة في العديد من البلدان وذلك على حساب حساسيتها العالية للاحتكاك . وفي بريطانيا مثلاً : حرم ومنع إنتاج مزيج من كلورات البوتاسيوم والكبريت بقوة القانون في عام 1894 . كذلك يجب تجنب استخدام خلطات من كلورات البوتاسيوم مع الفوسفور وذلك بسبب الخطر الذي يكمن في تحضيرها والتعامل معها . ولهذا السبب ، فإن رؤوس أعواد الثقاب تكون مصنوعة من خلطات من كلورات البوتاسيوم مع الكبريت وثاني أكسيد المنغنيز وثاني كرومات البوتاسيوم الملصقة بالغراء .

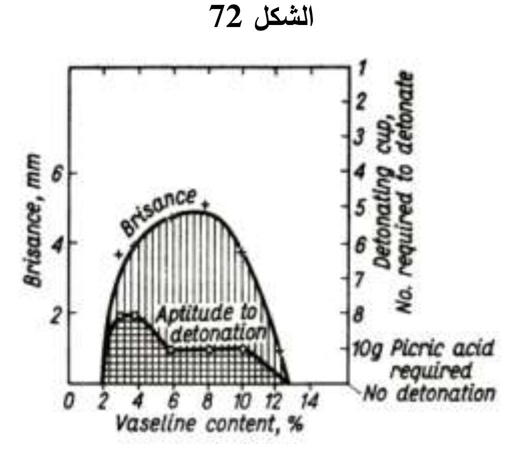
إن إضافة كلورات البوتاسيوم إلى الزيوت النباتية ، الدهون أو الزيوت المعدنية التي تذوب فيها مركبات النيترو العطرية ، وذلك كما أوصى Street ، ثبت أنها مَعْلَماً في طرق تطوير متفجرات الكلورات ، وقد كان استخدام خليطاً من زيت الخروع مفيداً ونافعاً .

إن وجود الزيوت والدهون في المواد الانفجارية قد قلل من حساسيتها للارتطام والاحتكاك . وقد أضفت المكونات الزيتية قواماً وتماسكاً لدناً طفيفاً .

إن تأثير إضافة مواد عضوية متنوعة إلى كلورات البوتاسيوم على القدرة الانفجارية للخلطات الناتجة وعلى قوتها ، قد درست بشكل منهجي في معهد Chemisch – Technische Reichsanstalt والنتائج التي تشير إلى الخلطات من كلورات البوتاسيوم مع الكيروسين ، الفازلين و نيترو البنزين موضحة في الأشكال 72 ، 73 ، 74 .

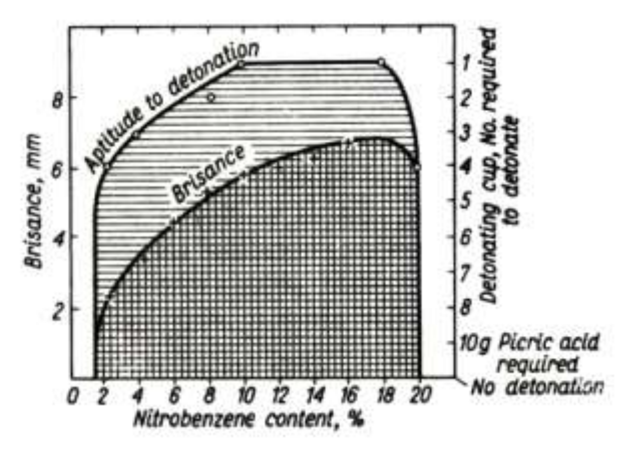


الشكل 72



الشكل 73

وكما هو متوقع فإن الخلطات مع نيترو البنزين هي الأكثر قوة وانفجاراً بسهولة والخلطات مع الكيروسين أو الفازلين هي ذات قوة متساوية ، مع الخلطات ذات المحتوى الصغير من الكيروسين (مثل 2 – 4 ٪) والتي تنفجر بسهولة أكبر من الخلطات الحاوية على نفس الكمية من الفازلين بينما تنفجر الخلطات الحاوية على كمية أكبر من الكيروسين أو الفازلين (8 – 10 ٪) بسهولة أكبر أو أقل .



الشكل 74

كذلك فإن الرسوم البيانية الخاصة بخلطات مع زيت البارافين تقع بالقرب من الخلطات مع الكيروسين بينما الخلطات مع البارافين (بدرجة انصهار 52°م) تكون مشابهة للخلطات مع الفازلين .

وقد جرت دراسات أخرى حول تأثير بنية وتركيب المواد المزيلة للحساسية للارتطام لخلطات كلورات البوتاسيوم وقد قام بهذه الدراسات Blinov إذ تفحص الخلطات الحاوية على 92 ٪ من كلورات البوتاسيوم و 80 ٪ من مركب مزيل الحساسية السائل أو من 85 ٪ من كلورات البوتاسيوم و 15 ٪ من مركب مزيل الحساسية الصلب . وفيما يتعلق بالسوائل المزيلة للحساسية ، فقد تبين أن حساسية الخلطات الناتجة للارتطام تكون مستقلة عن لزوجة السائل ويثبت Blinov أن التأثير المزيل للحساسية مثل هذه المركبات يزداد بالتناسب مع نقص سلسلة الكربون . ويمكن التوصل لهذا من خلال الأمثلة المعطاة في الجدول 60

TABLE 60
THE PHLEGMATIZING EFFECT OF VARIOUS COMPOUNDS

Phlegmatizing compound	Sensitiveness to impact, cm
Butyric acid	50
Valeric acid	45
Stearic acid	20
Oleic acid	12
Vaseline	55
Paraffin	26

بالإضافة إلى أن الزيادة في لدونة مادة صلبة ، تسبب انخفاضاً في حساسيتها، ويمكن إيضاح هذا من خلال التأثيرات المزيلة لحساسية الفازلين والبارافين .

كما يمكن استبدال كلورات البوتاسيوم بكلورات الصوديوم الذي يعتبر أرخص وأكثر توفراً على الرغم من كونه مسترطباً فهو أقل استخداماً كمكون للمواد الانفجارية .

وهناك ميزة سيئة تتعلق بخلطات كلورات الانفجارية وهي أنها تصبح صلبة خلال التخزين ، كما أن بعض المكونات مثل الفازلين أو البارافين تعمل على تفاقم هذه المشكلة . ولإبطال ومقاومة هذا الاتجاه (الميل) تضاف المكونات التي تخفف التأثير على التركيب الانفجاري معطياً بذلك كثافة منخفضة نسبياً . وفي الاتحاد السوفيتي كان هناك الكثير من العمل والدراسة حول هذا الموضوع والتي قام بها Shpitalski و Krause .

إن الطريقة الأكثر فعالية من أجل التحول إلى قوالب (أقراص) في متفجرات الكلورات هي تصنيع هذه المادة على شكل حبيبات . ولهذا السبب ، فإن العديد من الراتنجات (مثل القلفونة) أو الشموع (مثل Carnauba) تضاف إلى المزيج . بعد ذلك تفرك الكتلة الرطبة عبر غربال ومن ثم تجفف ، والحبوب المستحصل عليها تغربل عبر غرابيل لفصل وإبعاد الغبار عنها .

TABLE 61

THE COMPOSITION OF CHEDDITES

Constituents	Name				
	Explosif O No. 1 Type 41	Explosif O No. 1 Type 60 bis	Explosif O No. 2 modifié	Type O No. 6B	Explosif S
Potassium chlorate	80	80	79	90	—
Sodium chlorate	—	—	—	—	90
Dinitrotoluene	—	2	15	—	—
Nitronaphthalene	12	13	1	—	—
Castor oil	8	5	5	—	—
Vaseline	—	—	—	3	3
Paraffin	—	—	—	7	7

إن متفجرات من هذا النوع يتم تصنيعها في Chedde في فرنسا ومن هنا جاء اسمها Cheddite وقد أوصي باستخدامها أصلاً في المناجم إلا أنها سُحبت وذلك لخطرها بوجود الميتان وغبار الفحم . وبالنسبة للأغراض العسكرية فإن Cheddite قد استخدم حسب التركيب التالي المعطى في الجدول 61 .

تستخدم النماذج الثلاثة الأولى من Cheddite في فرنسا من أجل ملئ القنابل اليدوية والقذائف ذات السرعة الفوهية المنخفضة وكذلك من أجل قذائف التهديم خلال الحرب العالمية الأولى .

وعندما كان هناك نقص في مركبات النيترو في فرنسا ، كان يستخدم Cheddite من النموذج O رقم 68 كمادة بديلة للنموذجين الأوليين . وقد تم تحضير هذا المركب بكلورات الصوديوم بدلاً من كلورات البوتاسيوم (Explosif) ويعطي Kast الأرقام التالية التي تعتبر ميزة للنموذج Cheddite من النموذج O رقم 2 المعدَّل :

الكثافة الظاهرية :	1.15
حرارة الانفجار :	1185 كيلو كالوري / كغ .
حجم الغاز (Vo) :	337 لتر / كغ .
درجة حرارة الانفجار :	4500 ْم .
الضغط النوعي (f) :	6090 م .

معدل الانفجار : – عند الكثافة 1.3   3000 م / ثا .

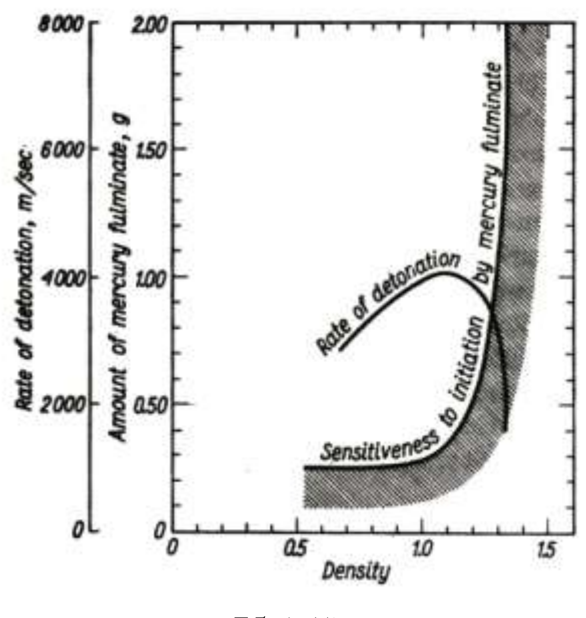
– عند الكثافة 1.5   4000 م / ثا .

التمدد في الكتلة الرصاصية :   225 سم ^{3} .

الحساسية للارتطام (2كغ) :   30 سم .

إن معدل انفجار النموذج O Cheddite ذو الرقم 6B يبدو وكأنه يختلف بشكل ضئيل عن معدل الانفجار للتركيب المذكور أعلاه على الرغم من أنه لا يحتوي TNT وعند الكثافة 1.4 يبلغ معدل الانفجار 3500 م / ثا .

يمكن لمتفجرات الكلورات أن تضغط بسهولة إلى حد الكثافة 1.9 وذلك على الرغم من أنه عند هذا الحد العالي من الكثافة يكون من الصعب انفجارها (انظر كذلك الشكل 75) .



الشكل 75

تعطي متفجرات الكلورات كمية صغيرة من المنتجات الغازية وذلك لأن المنتج الأساسي للمادة الانفجارية هو كلور البوتاسيوم . لذا فإن الضغط النوعي يكون منخفضاً نسبياً (حيث درجات الحرارة العالية لا تعوّض الحجم الصغير من الغازات) وبالتالي فإن التمدد في الكتلة الرصاصية يكون منخفضاً إلا أن

Cheddite بدون مركبات النيترو ونقصد بها النموذج o رقم 6 و S ، تعطي كذلك تمدداً أصغر في الكتلة الرصاصية ويبلغ مقداره 180 – 200 سم^3 .

إن بعض متفجرات الكلورات عندما تنفجر في الهواء الطلق لا تنقل الانفجار من طلقة إلى طلقة وبهذا تكون مختلفة عن الديناميت ومتفجرات نترات الأمونيوم . وفي فراغ محصور ، تتصرف كذلك بطريقة مختلفة وهنا يكون انتقال الانفجار عبر مسافة ما أعظم وأعلى من انتقال الانفجار لمتفجرات نترات الأمونيوم .

وقد أكد T.uebański أن طلقات Miedziankit (100 غ بقطر 30 ملم) يمكن أن تنقل الانفجار في فتحة الحفر الهاون إلى مسافة تزيد عن 40سم ، والميزات السيئة التي تتعلق بمتفجرات الكلورات هي حساسيتها للارتطام والاحتكاك والتحول إلى أقراص (مواد صلبة) عند التخزين وقد تم التغلب على هذه المشاكل من قبل Sprengel الذي قدم تقنية خلط المكونات المباشرة وقبل الاستخدام . ولتسهيل الخلط يكون المكون القابل للاحتراق في المادة الانفجارية والتي تتألف من كلورات البوتاسيوم ونيترو البنزين ، ولقد لعبت دوراً هاماً في العديد من المنشآت الهندسية وخاصة في القرن التاسع عشر في كل من روسيا والولايات المتحدة الأمريكية .

وقد حدث تقدم لا بأس به على يد Laszczyński عندما قدم طريقة لتركيب وتحضير المادة الانفجارية Miedziankit المؤلفة من :

90 ٪ من كلورات البوتاسيوم .

10 ٪ من الكيروسين .

إن الطلقات الحاوية على كلورات البوتاسيوم فقط تنقل بأمان إلى الموقع ، المكان حيث تغمس ولوقت محدد في الكيروسين قبل استخدامها . كذلك تم تصنيع Miedziankit قبل نقع طلقات كلورات البوتاسيوم بالكيروسين في مصنع المتفجرات .

وقد استخدم الكيروسين ذو درجة حرارة الاشتعال التي تزيد عن 30 ْم وذلك لجعل المنتج أكثر أماناً في أثناء النقل بالسكك الحديدية . وبالنسبة لـ

T.uebański فإن معدل انفجار Miedziankit يبلغ 3000 م / ثا في أنبوب حديدي وعند كثافة 1.7 .

لقد كان Miedziankit واحداً من أكثر المتفجرات غير العسكرية استخداماً في ألمانيا ، روسيا و بولندا وذلك قبل وأثناء وبعد الحرب العالمية الأولى مباشرة من أجل الأغراض العسكرية فقط .

ومن ميزات متفجرات الكلورات هو عدم إضافة أملاح الأمونيوم إلى تراكيب الكلورات (مثل نترات الأمونيوم) ، بينما ينطبق العكس على متفجرات نترات الأمونيوم والتي يجب ألا تحتوي على كلورات وذلك لأنه خلال التخزين يحدث تفاعل مضاعف والذي قد يحدث كنتيجة لتشكل كلورات الأمونيوم وهي مادة غير مستقرة وقد تتفكك بشكل آني وعفوي وقد منحت العديد من براءات الاختراع ما بين عامي 1880 و 1895 من أجل المتفجرات التي تستند على استخدام كلورات الأمونيوم أو خلطات من نترات الأمونيوم مع كلورات البوتاسيوم أو الصوديوم وقد حدثت العديد من الحوادث خلال التفكك العفوي المتفجرات والتي ثبت فيها استحالة استخدام الخلطات الحاوية على كل من الكلورات وأملاح الأمونيوم Hantake .

الخلطات مع بيركلورات البوتاسيوم و الأمونيوم :

إن بيركلورات البوتاسيوم في الحالة النقية مثل البوتاسيوم ليس مادة انفجارية وفي الواقع تفكك الأول ماصاً للحرارة : $KClO_4 = Kl + 202 - 718$ Kcal

وعندما يمزج مع بيركلورات البوتاسيوم القابل للاشتعال وغير الانفجاري ، فإنه يعطي تراكيب من الصعب انفجارها نسبياً مثلاً : خليط بير كلورات البوتاسيوم مع البارافين وبنسبة 85 : 15 يعطي تمدداً في الكتلة الرصاصية بمقدار 200سم3 , ومن جهة أخرى ، فإن المحتوى العالي من الأوكسجين في بير كلورات البوتاسيوم وكمية أصغر من كلور البوتاسيوم والتي تقدم خلال التفكك تجعل من الممكن تشكيل خلطات تكون أقوى بمقدار 10 – 15 ٪ من خلطات الكلورات .

إن حساسية خلطات بيركلورات للارتطام والاحتكاك تكون أدنى من حساسية خلطات الكلورات وتكون درجة حرارة اشتعالها أعلى ، وعلى الرغم من مزياها فإن

الخلطات مع بيركلورات البوتاسيوم كمكون أساسي ليست مستخدمة كثيراً وذلك لأن الأخير يكون غاليا وغالي الثمن ، أما مساوئ هذه الخلطات فهي تكمن في حساسيتها العالية نسبياً للمحرضات والمثيرات الميكانيكية ، والصعوبة الكبيرة نسبياً في تفجيرها ، وكذلك قدرتها العالية على التفجر ، لذا غالباً ما يستخدم بيركلورات البوتاسيوم كمادة مضافة إلى متفجرات نترات الأمونيوم .

والمكون الآخر في متفجرات بيركلورات ، هو بيركلورات الأمونيوم والذي يكون على عكس كلورات الأمونيوم غير مستقر وهو كذلك لا يشابه بيركلورات البوتاسيوم من حيث كونه مادة انفجارية بالحالة النقية ، مثل نترات الأمونيوم .

إن الوزن النوعي الأعظمي لبيركلورات الأمونيوم يعطي للمتفجرات التي يختلط معها قوة أكبر من قوة متفجرات نترات الأمونيوم المشابهة ، كذلك يكون الأول أكثر حساسية من متفجرات الكلورات للارتطام والاحتكاك وللاشتعال الحراري . وعند التفكك الحراري ، قد تعطي هذه الخلطات كمية محددة من كلوريد الهيدوجين والذي يكون غير مرغوباً فيه وبشكل عالي في متفجرات الألغام .

إن متفجرات بيركلورات ، مثل متفجرات الكلورات يمكن ضغطها إلى حد كثافة عالية ، إلا أن الانفجار عند الكثافة العالية يكون صعباً ، ويتوضح هذا من خلال الرسم البياني الذي قدمته French Commission حول المتفجرات (Commission des Substances Explosives) .

الشكل (75) الذي يظهر كيف أن معدل الانفجار وكمية فلمينات الزئبق اللازمة من أجل الانفجار تختلف باختلاف الكثافة .

ومبكراً في عام 1865 أوصى Nisser باستخدام بيركلورات البوتاسيوم بدلاً من كلورات البوتاسيوم وقد اقترح Nobel بيركلورات الأمونيوم كمكون للمواد الانفجارية في عام 1888 أما المتفجرات ببيركلورات الأمونيوم كمكون أساسي فقد اقترحها Alvisi في عام 1895 و Carlson في عام 1897 .

إن المتفجرات الحاوية على بيركلورات الأمونيوم تستخدم في اليابان في صناعة الألغام ، ما استخدمت Yonckites المطورة من قبل Yonck بشكل

شامل في صناعة الألغام البلجيكية ، كما تم تصنيع Cheddite مع بيركلورات الأمونيوم بدلاً من كلورات البوتاسيوم في فرنسا .

لقد استخدمت Cheddite بيركلورات الأمونيوم في فرنسا وإيطاليا من أجل ملئ القذائف ذات السرعة الفوهية المنخفضة خلال الحرب العالمية الأولى (مدافع الهاون الخندقي) ، القنابل الجوية . . .الخ . وقد كانت هذه المركبات أصلاً متفجرات تقلد Cheddite الحاوي على DNT (النماذج B و C) ومؤخراً ، وبسبب العوز لمركبات النيترو ، اسُتخدم البارافين كمكون قابل للاشتعال وهكذا انبعثت وظهرت المتفجرات 86 / 14 ، 90 / 10 و E (الجدول 62) .

TABLE 62

COMPOSITION OF CHEDDITES

Constituents	Type B	Type C	Type P	Ch or 86/14	90/10	E
Ammonium perchlorate	82	50	61.5	86	90	92
Sodium nitrate	—	30	30	—	—	—
DNT	13	15	—	—	—	—
Castor oil	5	5	—	—	—	—
Paraffin	—	—	8.5	14	10	8

إن متفجرات بيركلورات المعدّة من أجل الألغام ، وكذلك الطرق التقنية لتصنيع متفجرات الكلورات سوف تدرس لاحقاً . وقد استخدمت خلطات من بيركلورات البوتاسيوم أو بيركلورات الأمونيوم مع المواد اللدنة أو المرنة بشكل واسع من أجل الدفع النفثي (أو النافوري) مثل (بولي ميتا أكريليت الميتيل ، راتنجات الأستير ومطاط ثيوكول) وبهذا السياق فقد هناك عدد من الدراسات والبحوث لفحص الميزات الكيماوية والفيزيائية والانفجارية لهذه الخلطات . فقد قام Gordon و Campbell على سبيل المثال بفحص التفكك الناشر للحرارة لخلطات بيركلورات البوتاسيوم مع الكربون ضمن مجال أو مدى حراري يتراوح ما بين 300 – 360 ْم بينما درس Grodzinski التفكك الحراري للخلطات ذات المواد القابلة للاشتعال مع بيركلورات البوتاسيوم .

المتفجرات البلاستيكية :

عن المتفجرات البلاستيكية مثل الديناميت ، هي مواد انفجارية غنية بالمكونات السائلة مثل نيتروجليسرين ، وعادة ما تكون غنية ببولميرات ذات لزوجة عالية .

ويتألف ديناميت Guhur (الذي لم يعد يستخدم اليوم) من 75 ٪ من نيتروجليسرين و 25 ٪ من Kieselguhr وهو أول مادة انفجارية ذو قوام بلاستيكي ، ويعود وجود سبب هذه الميزة إلى النسبة العالية من السائل الذي تحتويه .

إن الهلام البلاستيكي هو مادة بلاستيكية انفجارية مؤلفة من 92 – 94 ٪ من نيتروجليسرين و 6 – 8 ٪ من القطن الغرواني (ذو اللزوجة العالية) . كما أن الهلام البلاستيكي يكون لدناً ومرناً بشكل ملحوظ وتفقد هذه المادة مرونتها وتصبح بلاستيكية فقط عند التسخين إلى الدرجة 40 ْم أو أعلى من ذلك . وربما بالاعتماد على نمط وكمية القطن الغرواني الموجود . ومؤخراً تم تطوير نوع جديد من الديناميت في روسيا ، حيث تم التوصل إلى اللدونة وذلك بإذابة بولي أكريليت الميثيل في نيتروجليسرين وبنسبة 20 إلى 40 جزء من نيتروجليسرين إلى جزء واحد من البولمير .

أما الآن فإنه يستخدم الهلام اللدن (البلاستيكي) والديناميت فقط من أجل الأغراض المدنية . وأصلاً تم اقتراح هذه المواد كمتفجرات عسكرية ، وخاصة من أجل ملئ القذائف ذات السرعة الفوهية المنخفضة ، حتى أن القذائف المملوءة بمتفجرات نيتروجليسرين قد تسب انفجاراً مسبقاً داخل الماسورة ، وقد استخدم السلاح الجوي الروسي القنابل المملوءة بمادة مشابهة للهلام البلاستيكي خلال الحرب العالمية الأولى .

وقد تم الاحتفاظ بالديناميت من أجل أغراض عسكرية ولاستخدامه في قذائف التدمير والتخريب إن مساوئ هذه المتفجرات تكمن في استقرارها الكيماوي المحدود ولذلك استبدلت بمواد انفجارية تبقى على حالها خلال التخزين (مركبات نيترو

العطرية مثل TNT ، حمض البكريك ، ومؤخراً TNT مع Cyclonite أو PETN .

إن ميزة اللدانة في المادة الانفجارية يمكن وضعها قيد الاستخدام العملي كأن تستخدم من أجل أغراض تدميرية وتخريبية . وهكذا من أجل فصل الحواجز الحديدية أو نسف جدار أو صخرة فإن أسهل طريقة هي استخدام متفجرات بلاستيكية تقولب بشكل مناسب شكل وهيئة الموضوع المطلوب تدميره وتخريبه وبما أن الهلام البلاستيكي ليس آمناً عند التعامل وذلك لكونه بلاستيكياً أي لا يمكن تشكيله حسب الشكل المطلوب فقد توجه الاهتمام نحو تطوير المواد البلاستيكية التي تعتمد على مكونات أخرى .

وهكذا فإن الخلطات التي تكوّن محلولاً من القطن الغرواني في المركبات العطرية السائلة كمواد تلدين ، قد تم اقتراحها والأخذ بها . ومثل هذه الخلطات نذكر Plastrotryl الذي أوصى باستخدام Bichel والذي يتركب من :

86 ٪ من TNT .

10 ٪ من DNT السائل (بدرجة انصهار 20 – 25 ْم) .

0.3 ٪ من القطن الغرواني Collodion .

3.7 ٪ من التربنتين .

وهناك أيضاً المادة الانفجارية البلاستيكية بيركلورات المسماة بـ Territوالتي اقترح استخدامها Nauckhoff :

43 ٪ من بيركلورات الأمونيوم .

28 ٪ من نترات الصوديوم .

27.8 ٪ من TNT و DNT .

1.2 ٪ من القطن الغرواني .

وحسب رأي Kast فإن ميزات Territ الانفجارية هي :

الكثافة 1.67 (الأعظمي 2.15) .

معدل الانفجار 4700 م / ثا .

تمدد الكتلة الرصاصية 430 سم^3 .

الحساسية للارتطام (2 كغ) هي 20 سم .

لقد كان من الصعب تفجير Plastrotryl و Territ وذلك بسبب كثافتهما العالية ولجعل هذه الخلطات أكثر سهولة انفجارياً يضاف نيتروجليسرين إلا أن هذا يزيد من حساسيتها للارتطام .

وفي عام 1929 Stettbacher اقترح استخدام مزيج من PETN مع نيتروجليسرين تحت اسم Penthrinite . إن خليطاً كهذا قد يكون بلاستيكياً ومزوداً بكميات مناسبة من نيتروجليسرين ويستعمل PETN مع بلورات ذات حجم ملائم ومن ثم يمزج كلا المكونين بشكل كامل وشامل ، ويوصي Stettbacher بتوليفة تتراوح ما بين : 10 – 70 ٪ من PETN .

90 – 30 ٪ من نيتروجليسرين .

وإن اسُتخدم مزيجاً غنياً بنيتروجليسرين ، فقد يتحول إلى مزيج بلاستيكي بواسطة إضافة القطن الغراواني . وفي عمله الأخير ، طور Stettbacher فكرة استخدام Penthrinite كمادة بديلة للديناميت وبالتركيب التالي :

50 ٪ من PETN .

46 ٪ من نيتروجليسرين .

4 ٪ من القطن الغرواني .

لقد كانت اقتراحات وافتراضات Stettbacher محل انتقادها من قبل Naoum الذي اعتبر أن استبدال مثل هذه الخلطات بالديناميت أمراً غير لائقاً وغير وافٍ بالغرض وذلك :

(a) لأنها أكثر غلاء من نيتروجليسرين .

(b) ولا يمكن إحلالها بالديناميت كمتفجرات لغمية .

كذلك قام معهد Reichsanstalt–Chemisch – Technische بفحص ميزات خلطات PETN مع الجليسرين ووجد أن الأخير يرشح ينز عن الخلطات التي تكون فيها نسبته أكثر من 20 ٪ وخاصة في درجات الحرارة العالية مثل

الدرجة 50 ْم ، إلا أن ملاحظة Stettbacher بأن Penthrinite يمكن ضغطه إلى حد الكثافة العالية بشكل أسهل من PETN نفسه قد ثبت مقدار صحتها يعطي

يعطي الدك اليدوي لـ PETN كثافة مقدرة بـ 0.9 بينما المزيج المؤلف من 80 ٪ من PETN مع 20 ٪ من نيتروجليسرين يعطي 1.3 . وقد تم الحصول على الكثافات التالية لهذه الخلطات تحت الضغوط العالية :

الضغط كغ / سم^2	الكثافة
250	1.60
1000	1.62
2000	1.66
3000	1.67

إن معدل انفجار الخليط المضغوط إلى حد الكثافة 1.67 يبلغ 7600 م / ثا بينما ينفجر PETN ذو الكثافة المساوية بمعدل انفجاري يقدر بـ 8400 م / ثا .

استخدمت المتفجرات البلاستيكية مع Cyclonite كمكون أساسي خلال الحرب العالمية الثانية .إن Cyclonite يكون مفضلاً و ينفجر بسهولة حتى عندما تزال حساسيته بقوة ، بينما يصبح معدله الانفجاري عالياً جداً ، وأصلاً تم استخدام مزيج مؤلف من 88 ٪ من Cyclonite مع 12 ٪ من زيت التشحيم ، ولم تكن هذه الكتلة لدنة بما فيه الكفاية وتفقد لدانتها بسهولة بواسطة النز ورشح الزيت في درجات حرارة عالية ، لذلك فقد استبدل بمزيج سمي Composition C-3 المؤلف من 77 ٪ من Cyclonite و 23 ٪ من الهلام المصنوع من مركبات النيترو السائلة (مثل DNT السائل) ونيترو السيليلوز أو من فتاليت البوتيل و نيترو السيليلوز .

وقد تطور Composition C-3 فيما بعد ليتحول إلى Composition C-4 الذي يحتوي على :

91.0 ٪ من Cyclonite .

2.1 ٪ من بولي إيزو بوتيلين .

1.6 ٪ من زيت المحرك .

5.3 ٪ من (d I (2 – اثيل هكسيل) Sebacate

وهو مركب طيار أقل من 3 – C وله ميل ضعيف نحو التصلب في درجة الحرارة المنخفضة كما أن كثافته تبلغ 1.59 ولا يصبح قاسياً وصلباً حتى في الدرجة –55 ْم , ولا ينز أو يرشح في الدرجة +77ْم .

وقد كانت المادة البلاستيكية الألمانية Vo Hexoplast مؤلفة من :

75 ٪ من Cyclonite

3.6 – 3.8 ٪ من TNT

20 ٪ من DNT (السائل) .

1.2 – 1.4 ٪ من نيترو السيللوز .

تبلغ درجة تجمد الخلطات TNT وDNT .20 ْم . وقد تم مزج المكونات في عجانة من نموذج Werner – Pfleiderer عند الدرجة 90 ْم ، حيث يُضاف بداية نيترو سيليلوز إلى Cyclonite ويضاف مركبات النيترو بعد المزج الشامل . وقد منع هذا تشكل كتل من نيترو السيليلوز .

التضارب والتعارض في الخلطات الانفجارية :

من المعروف أن بعض مكونات الخلطات الانفجارية يجب ألا تقترب من بعضها وذلك لأن تفاعلها المشترك يعطي تغيرات غير مرغوبة لميزات الخليط الانفجاري . وعلى الرغم من أنه قد كان هناك بعض الدراسة والعمل حول تضارب وتعارض المكونات المختلفة للخلطات الانفجارية ، إلا أنه لم تظهر دراسة منهجية حتى عام 1938 حيث بدأ T.urbański سلسلة من الأبحاث التي تدرس هذه الخلطات وقد استعان :

(1) بالتحليل الحراري .

(2) بواسطة تعيين استقرارها الكيماوي ودرجة حرارة اشتعالها مثل : استقرارية نيتروجليسرين أو PETN أو نيترو سيليلوز – خلطات النيترو .

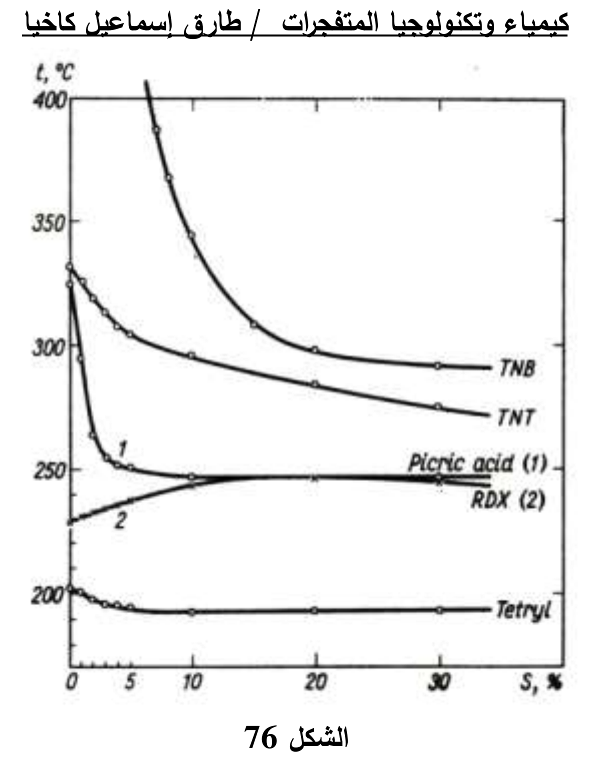
إن تأثير العديد من المواد غير الانفجارية مثل الكبريت قد تم دراسته ووجد أن الأخير يقلل وبشكل ملحوظ درجة حرارة اشتعال TNT ومركبات عطرية أخرى منترجة بشكل عالي (المجلد I الشكل 76) .

(3) وبتحديد حساسية الخلطات للارتطام والاحتكاك حيث وجد أن البلورات الأجنبية (الغريبة) تزيد من حساسية مركبات النيترو وعندما تكون موجودة بكميات صغيرة نسبياً (نسبة مئوية محددة) الأشكال 66 ، 68 و 70 , النقيض من ذلك فإن إضافة بلورات ناعمة من المواد الشبيهة بالشمع هو أمر معروف بأنه يزيل حساسية المتفجرات .

(4) بتحديد الميزات الانفجارية في الخلطات وقد درس هذا سابقاً .

وقد درست مشكلة التعارض في أمكنة عدة من هذا الكتاب (مثل التعارض ما بين الكلورات وأملاح الأمونيوم .

إن تأثير مواد عدة على TNT والذي قد يحدث في المادة الانفجارية (مثل أكسيد الحديد) . كما أن تأثير بعض المواد غير العضوية على الأيسومرات غير المتماثلة لثلاثي نيترو تولوين مذكور في المجلد (I) وهناك مشكلة عملية أخرى وهي تأثير رباعي نيترو ميثان على TNT . المجلد (I) .



الشكل 76

ولعل من أهم المشاكل التي تتعلق بالتضارب في الخلطات الانفجارية هو فيما إذا كان لنترات الأمونيوم إمكانية التفاعل مع مركبات النيترو مثل TNT . وقد درس هذا الأمر Lang Boileaw . وقد توصل هؤلاء العلماء إلى أنه لا يحدث أي تفاعل بين TNT ونترات الأمونيوم عندما تكون نقية كما أن انبعاث الأمونيا من الأمونيوم عند التخزين في درجة حرارة الغرفة لا يكون كافياً لإنتاج أي تفاعل مع TNT .

إلا أن أي تفاعل قلوي يمكن تطويره بسبب وجود بعض الشوائب قد يعطي انبعاثاً في الأمونيا ويكون كافياً لتشكيل منتجات ذات لون غامق وقابلة للاشتعال بسهولة .

ومؤخراً أشار Rogers إلى ضرورة التمييز بين نموذجين من التضارب فالتضارب من النوع الأول قد يسببه تفاعلات كيماوية ثانوية أو انتقال للمذيبات المتخلفة الغازات أو مواد مساعدة على التلدن والتي تؤدي إلى تعديلات غير متوقعة في الميزات الكيماوية والفيزيائية والكهربائية .

إن التعارض من النوع الثاني يظهر وكأنه زيادة غير متوقعة في الحساسية أو انخفاضاً في الاستقرار الحراري وقد يسببه أي ظاهرة من الظواهر السابق ذكرها. كذلك وجد Rogers أن الزنك يتفاعل بسهولة من نترات الأمونيوم . وكذلك اكتشف أن إضافة 20 ٪ من اليوريا إلى RDX يقلل من الاستقرار الحراري للمذكور أخيراً .

الفصل الثاني

المتفجرات السائلة

مقدمة تاريخية

إن استخدام المتفجرات المستحصل عليها من مكونين غير انفجاريين والتي يكون واحد منهما على الأقل في حالة سائلة ، وقد اقترحها Sprengel في 1871 حيث تمزج المكونات قبل أن تستخدم المادة الانفجارية وذلك لتجنب خطر الانتقال والمعالجة . وقد كان حمض النتريك واحد من المكونات السائلة ، مع مركبات النترو العطرية السائلة أو الصلبة . ومثل هذه المواد الانفجارية لم تكن ناجحة ، وبعيداً عن خلطات Sprengel التي يكون فيها العامل المؤكسد مثل كلورات البوتاسيوم هو مادة صلبة ، فقد درست هذه المواد سابقاً . كما أن المواد الانفجارية التي اقترحها Turpin تحت اسم Panclastites والتي يكون قيها ثاني أكسيد النتروجين العامل المؤكسد ، لم تكن كذلك ناجحة .

بعد أن نجحت عملية تمييع وإسالة الهواء من قبل Olszewski و Wroblewski وعلى مجال واسع من قبل Linde ، فإن استخدام الأكسجين السائل كعامل مؤكسد وقد أصبح ممكناً في المتفجرات التركيبية التي تدعى Oxyliquites (Linde) . وقد استخدمت المتفجرات السائلة بشكل واسع ومكثف خلال الحرب العالمية الأولى ، عندما أصبحت مركبات النترو ونترات الأمونيوم قليلة ونادرة ، وقد استخدمت Panclastites بشكل شائع من أجل الأغراض العسكرية و Oxyliquites في صناعة الألغام وخلال الحرب العالمية الثانية استخدم الألمان الخلطات السائلة من أجل الدفع النفثي بما في ذلك القادم

الجديد في هذا المجال وهو مزيج من بيروكسيد الهيدروجين المركز (80 – 85 ٪) مع هيدرازين من أجل الدفع النفثي للصواريخ V_2 .

الخلطات مع ثاني أكسيد النتروجين ، حمض النتريك , ورباعي نترو ميثان :

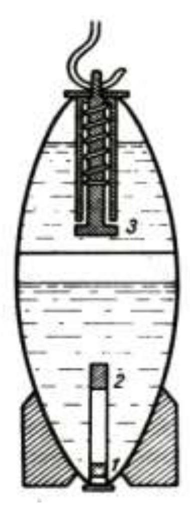
استُخدم ثاني أكسيد النتروجين في خلطات مع مواد قابلة للاشتعال مثل البارافين (بدون المركبات العطرية) ثاني سلفيد الكربون ، ونترو البنزين . وقد استخدمت هذه المواد بنسب ضرورية لإعطاء التفكك الكامل إلى : CO_2 , H_2O ، N_2 وبهذا تم الاستفادة الكاملة من الأكسجين الموجود في ثاني أكسيد النتروجين . ولمنع تصلب نترو البنزين في درجات حرارة منخفضة يستخدم مركب قابل للاشتعال ثنائي العنصر مثل : خليط من نترو البنزين مع ثاني سلفيد الكربون.

كما فحص Kast و Günther الميزات الانفجارية لهذه الخلطات ووجد بأنها شبيهة لنتروجليسرين كذلك اكتشفوا ميزاتها (مثل القدرة العظيمة) ومساوئها (الحساسية العالية للمثيرات والمحرضات الميكانيكية) وهي تختلف عن نتروجليسرين في وزنها النوعي المنخفض والتي تسهم بشكل واضح في القوة الانفجارية المنخفضة إلى حد ما ، يعطي مزيجاً من أكسيد النتروجين مع 21 ٪ وزناً من البترول (35 ٪ حجماً) معدلاً انفجارياً يقدر بـ 7100 م / ثا حيث ينفجر مزيج بوزن 35.5 ٪ من نترو البنزين (40 ٪ حجماً) بمعدل 7650 م / ثا .

وخلال الحرب العالمية الأولى استخدم الفرنسيون القنابل الجوية المصممة بشكل يكون فيه كلا المكونين للمادة الانفجارية ممتزجان بعد أن تتحرر القنبلة . لذا فقد تجنب خطر التعامل ونقل مثل هذه المادة الانفجارية الخطرة , (الشكل 77) .

إن قذيفة هذه الطلقة قسمت إلى جزأين بواسطة جدار تجزئة رقيق وغير سميك إن الجزء الأدنى كان مجهزاً بصمامة القدح (1) والصاعق (2) الذي يملأ بثاني

أكسيد النتروجين السائل . أما المطرقة النابضية التي ترفع بواسطة خطاف فقد كانت تتوضع في الجزء الأعلى من القنبلة والتي تملأ بالبترول مباشرة قبل أن يبدأ تشغيل الطائرة . عند تحرير القنبلة ترفع المطرقة وينفتح جدار التجزئة والتقسيم وفي نفس الوقت تنقلب القنبلة رأساً على عقب بحيث يكون الجزء المثبت بأرياش في الموقع الأعلى ، ومحتوياته هي ثاني أكسيد النتروجين (بدرجة انصهار 10.2° م بدرجة غليان +22 ْم وبكثافة 1.4903 عند الدرجة .:.) وهو المادة الأثقل ، تجري هذه المحتويات بسهولة نحو الأسفل للامتزاج والاختلاط مع المكونات الأخرى مثل البترول .



الشكل 77

كذلك فإن المتفجرات التي ذكرها Hellhoff تستحق الذكر والانتباه . وهذه المتفجرات تتألف من حمض النتريك المركز وثاني نترو البنزين أو خليط من نترو البنزين مع ثاني نترو البنزين . ولم تستخدم بشكل كامل وواسع من أجل أغراض عملية وذلك لأن محتوى حمض النتريك يجعلها قابلة للصدأ وبشكل مفرط ولكن في زمن الحرب اعتبرت هذه المادة أرخص مادة انفجارية والأبسط من حيث التحضير . فقد تم اقتراحها في بريطانيا خلال الحرب العالمية الثانية تحت اسم

Dithekite وحسب رأي Cook ، Pack و Gay فإن Dithekite 13 أو 13 – D له التركيب التالي :

24.4 ٪ من نترو البنزين .

62.6 ٪ من حمض النتريك .

13 ٪ من الماء .

وفي الخلطات السائلة ، قد يستخدم رباعي نترو ميثان كعامل أكسدة . وللمزيج ذو التوازن الأكسجيني الكامل والمؤلف من 86.5 ٪ من رباعي نترو ميثان و 13.5 ٪ من التولوين كثافة تقدر بـ 1.45 وهو مادة انفجارية قوية (المجلد I) .

وبالنسبة لـ Médard و sartorius ، فإن المحلول المؤلف من 33.5 ٪ من ثاني نترو التولوين 50.0 ٪ من حمض النتريك و 16.5 ٪ من الماء في أنبوب زجاجي بقطر 30ملم يمكن أن ينفجر بمعدل 6700 م / ثا . والمحلول المؤلف من 47.0 ٪ من TNT ، 50 ٪ من حمض النتريك و 3.0 ٪ من الماء في أنبوب من الألمنيوم يبلغ قطره 40 / 50 ملم ينفجر بمعدل 7500 م / ثا .

يصف Andrussow مادة Nisalit وهي مزيج مؤلف من 79.5 ٪ من حمض النتريك (99 ٪) مع 20.5 ٪ من أسيتو نتريل ، وينشر حرارة الانفجار بمقدار 1670 كيلو كالوري / لتر ، ويبلغ حجم الغاز Vo = 708.0 لتر/ كيلو كالوري ودرجة حرارة الانفجار المحسوبة تبلغ ˚K4200 . أما معدله الانفجاري (بكثافة 1.27 في الدرجة 15 ْم) فهو 6250 م / ثا ويبلغ تمدده في كتلته الرصاصية 450 سم^3 . وقد اقترح العالم مزيجاً آخر وهو Disalit :

22 ٪ من ايثر ثاني الميثيل .

77 ٪ من HNO_3 .

1 ٪ من الماء .

كذلك فقد اقترح خلطات مشابه حاوية على بيركلور بدلاً من حمض النتريك ، وهذه الخلطات هي : Niperchlorite و Diperchlorit .

الخلطات مع بيروكسيد الهيدروجين :

استخدم الألمان بيروكسيد الهيدروجين بتركيز 80 – 85 ٪ لوحده أو في خلطات مع مواد قابلة للاشتعال كوقود للصواريخ V_2 الكبيرة خلال الحرب العالمية الثانية . وفيما يتعلق باستخدام بيروكسيد الهيدروجين من أجل الدفع النفثي للصواريخ والميزات الانفجارية لبيروكسيد الهيدروجين وخلطاته فإنها سوف تناقش لاحقاً .

الخلطات مع الأكسجين السائل (Oxyliquits)

سوف تدرس هذه المواد بالاشتراك مع متفجرات الألغام أما عن استخدامها من أجل الدفع النفثي فإنها سوف تناقش لاحقاً .

الوقود الدفعي السائل للصواريخ Propellants . Propergols

إن المتفجرات السائلة من النموذج المذكور أعلاه قد تفيد ليس كمادة عالية الانفجار بل كذلك كوقود دفعي للصواريخ التي تعمل بالدفع النفثي . إن السوائل التي لا تعتبر مواد انفجارية بالمعنى الضيق ولكنها تخضع لتفكك عنيف تحت شروط معينة ، مع إصدار حراري وانبعاث غازي ، قد تستخدم لهذا الغرض .

والسوائل المستعملة من أجل الدفع النفثي للصواريخ تسمى Propergols ، وقد كان الألمان هم أول من استخدم هذه السوائل خلال الحرب العالمية الثانية ، وقد كان استخدام بيروكسيد الهيدروجين المركز (80 – 85 ٪) لوحد أو إلى حد أدنى في مزيج مع عوامل مؤكسدة مثل حمض النتريك ، ثاني أكسيد النتروجين ، رباعي نترو ميثان أو الأكسجين السائل ، بدعة وتجديداً .

وحسب التصنيف الذي اقترحه R .levy فإنه يمكن تمييز الأنماط التالية من الـ Propergols :

(1) Caterglos أي السوائل القابلة للتفكك بواسطة تأثير الوسيط (المادة الحفازة) مثل : بيروكسيد الهيدروجين ، فإنها تتفكك بواسطة البرمنغنات .

(2) Hypergols أي الأنظمة المؤلفة من عدداً من السوائل (اثنين على الأقل) والتي عندما تُمزج تتفاعل بشكل آلي وعفوي وعادة يتم هذا بعد فترة تحريض معينة (مثل مزيج من البترول مع مزيج من الأمينات العطرية التي تتفاعل بشكل عفوي مع حمض النتريك) ولأغراض عملية يجب أن تكون فترة التحريض لـ Hypergols قصيرة قدر الإمكان بمعدل أقل من 0.1 ثانية.

يمكن تصنيف Propergols حسب تجانسها :

(1) Monerglos : أي النظام ذو المرحلة الواحدة والمؤلف على الأقل من مكونين واحد منهما يكون مادة مؤكسدة والآخر يكون مادة الوقود مثل : محلول من نترات الميثيل (المؤكسد) مع كحول الميثيل (مادة قابلة للاشتعال) .

(2) Lithergols : أي النظام المتعدد المراحل , حيث يتألف من أنظمة ثنائية المراحل , على الأقل واحدة من هذه المراحل تكون سائلة والأخرى تكون صلبة مثل الكربون والأكسجين السائل .

الخلطات مع ثاني أكسيد النتروجين :

يمكن استخدام ثاني أكسيد النتروجين بالاشتراك مع مادة قابلة للاشتعال كسائل دفعي للصواريخ (Propergols) كذلك قد يفيد مزيج من هيدروكربونات مثل البترول ، البارافين كوقود .

عند الانفجار يعطي التفكك للمزيج لـ N_2O_4 مع البارافين كمية لا بأس بها من الحرارة وتقارب حوالي 1560 كيلو كالوري / كغ . وبما أن منهج التفاعل المتبادل لثاني أكسيد النتروجين و البارافين قد يكون أحياناً بطيئاً جداً ، فإنه لتسهيله وتسريعه تجب إضافة مادة تتفاعل مع ثاني أكسيد النتروجين بسهولة مثل الأنيلين وهذه المادة تضاف إلى البارافين .

إن ثاني أكسيد النتروجين مادة مؤكسدة تستحق الاهتمام كونها غنية بالأكسجين (فهي تحتوي على 69.5 ٪ وزناً من الأكسجين و 1.01 كغ من الأكسجين لكل لتر واحد من المادة) . إلا أن الميزات الفيزيائية والكيميائية لثاني أكسيد النتروجين ، مثل درجة تجمده العالية نسبياً (10.2 ْم) ودرجة الغليان المنخفضة (+22 ْم) تحدد استخدامه المباشر كمادة مؤكسدة . ومن جهة أخرى ، فقد ثبت أن ثاني أكسيد النتروجين هو مكون ذو قيمة بالنسبة للخلطات Propergolc التي يكون فيها حمض النتريك هو المادة المؤكسدة الضرورية واللازمة . كما أن حمض النتريك الحاوي تقريباً على 20 ٪ من N_2O_4 يكون مادة مؤكسدة قيّمة .

الخلطات مع حمض النتريك :

إن خلطات من حمض النتريك المركز مع مواد قابلة للاشتعال قد وُجد لها العديد من الاستعمالات كوقود دفعي سائل للصواريخ (Propergols) . وقد كانت أول المحاولات لاستخدامهم من قبل الألمان خلال الحرب العالمية الثانية .

إن لحمض النتريك كمكون لهذه الخلطات ميزات عديدة وذلك لسهولة الحصول عليها في أثناء التصنيع على مجال واسع . وفيما يتعلق بالميزات الكيميائية – الفيزيائية للمادة النقية كيماوياً فهي مذكورة في المجلد I . أما بالنسبة للوزن النوعي العالي لحمض النتريك ، محتواه العالي من الأكسجين (76 ٪ وزناً) التجمد المنخفض والحرارة السلبية للتشكل فهي كلها ميزات تتعلق باستخدامه كمادة مؤكسدة في Propergols .

أما ميزته السيئة فإنها تكمن في التأثير المشكل للصدأ . ومن أجل أغراض عملية يستخدم حمض النتريك التجاري الحاوي على 2 – 4 ٪ من محتوى الماء في HNO_3 يقلل من درجة الانصهار إلى –68.5ْم ، كما أن المحتوى الأعلى من الماء يخفض درجة الحرارة هذه إلى أدنى مستوى) .

تعود Propergols الحاوية على حمض النتريك إلى مجموعة Hypergols أي مجموعة الخلطات التي تتفاعل بشكل عفوي وآني . ولذا فإن تفاعل حمض النتريك لوحده مع الوقود مثل البترول أو البارافين يحدث ببطء وبفترة تحريض طويلة (أطول من 0.1 ثانية) ولذلك تضاف مواد عديدة إلى حمض النتريك أو المكون هيدروكربون لتسريع التفاعل أو حثه .

وبما أن حمض النتريك، وخاصة حمض النتريك المدخن (الأحمر) "RFNA" والذي يحتوي على كمية صغيرة من أكاسيد النتروجين يتفاعل بشدة مع الأمينات العطرية ، فقد استخدم الألمان خلال الحرب العالمية الثانية محاليلاً من هذه الأمينات (مثل الأنيلين أو فينيلين ثاني الأمين) في البنزين أو الزايلين كمكون قابل للاشتعال . كما أضافوا كمية صغيرة من كلور الحديد كوسيط تفاعل إلى حمض النتريك وقد توضح وتبين أن إضافة أثيرات الفينيل إلى محاليل الأمين تخفض وتقلل من فترة الحث والتحريض ولتطوير ميزات وخواص حمض النتريك كمكون لـ Propergols تم استخدام الخلطات التالية :

(1) ثاني أكسيد النتروجين :

قد تستخدم هذه المادة لوحدها كمادة مؤكسدة ، على الرغم من أنه لها بعض المساوئ كما أوضحنا أعلاه . إن إضافة ثاني أكسيد النتروجين إلى حمض النتريك يسهّل تفاعل الأخير مع العديد من المركبات العضوية بما في ذلك الأمينات ، كذلك فإنها تخفض من درجة تجمد حمض النتريك، وقد استُحصل على درجة التجمد المنخفضة (− 73 ْم) بواسطة محلول مؤلف من 82 ٪ من HNO_3 و 18 ٪ من N_2O_4 . كما يستخدم حمض النتريك الحاوي على 20 ٪ من N_2O_4 . وحسب رأي Canright فإن حمض النتريك يصبح مثبت Stabized بوجود ثاني أكسيد النتروجين والماء . ومثل حمض النتريك هذا يبقى حاله بدون تبدل خلال التخزين المطوّل عند درجة حرارة مرتفعة.

(2) الحموض المعدنية :

قد يحث الصدأ بواسطة حمض النتريك ويمكن تخفيفه بإضافة حمض الكبريت (ما يزيد عن 10 ٪) . وقد وُجد (حسب رأي Canright) أن إضافة كميات صغيرة من فلوريد الهيدروجين إلى حمض النتريك يقلل وبشكل ملحوظ تأثير الصدِأ على الألمنيوم والستانلس ستيل وذلك لأن هذه المعادن أصبحت معطاة بطبقة من الفلوريدات .

(3) الأملاح العدنية التي تسرع تفاعلات الاشتعال :

وبعيداً عن كلور الحديد والذي درسناه أعلاه ، فقد تم اقتراح استخدام الأملاح الأخرى ، فقد اقترح Grollier ، Baron و Wessels على سبيل المثال إضافة نسبة 4٪ من ثاني كرومات البوتاسيوم إلى حمض النتريك في Propergols غير المسترطبة المتشكلة من حمض النتريك والبترول ، وبالنسبة لهؤلاء العلماء ، عند درجة حرارة 670 ْ م وعندما تحقن الكواشف إلى غرفة الاشتعال بمعدل 10.3 م / ثا ، يُشعل مزيج من حمض النتريك مع البترول بعد مرور 23 جزء من الألف من الثانية عند معدل حقن يبلغ 6.6 م / ثا يحدث الاشتعال بعد مرور 33 جزء من الألف من الثانية وعند الدرجة 920 ْم ومعدل حقن 6.6 م / ثا تبلغ فترة الحث والتحريض 31 – 35 جزء من الألف من الثانية .

وإن استخدم حمض النتريك الحاوي على 4 ٪ من ثاني كرومات البوتاسيوم عند الدرجة 650 ْم ، وعند معدل حقن 10.3 م / ثا تبلغ فترة التحريض 3.6 جزء من الألف من الثانية وعند الدرجة ˚850م ومعدل حقن 6.6 م / ثا تكون فترة التحريض أقصر من 1 جزء من الألف من الثانية .

وفي الخلطات الحاوية على حمض النتريك قد تستخدم أنواع متعددة من الوقود فقد يستخدم الوقود من أجل الخلطات Hypergolc أي الخلطات التي تشتعل بشكل ذاتي عند المزج والخلط والتي تختلف بشكل جوهري عن تلك المستخدمة في خلطات أخرى . وفي الخلطات Hypergolc يُستخدم الوقود الذي يتفاعل بشدة مع حمض النتريك مثل الأمينات العطرية أو الأليفاتية ، كحول الفرفوريل ,

المركبتان ، هيدرازين . . . الخ . كذلك مما ينصح به استخدام وإضافة مواد ذات نشاط سطحي إلى المزيج .

الوقود من أجل الخلطات مع حمض النتريك :

تستخدم أنواع الوقود التالية أو يوصى باستخدامها في الخلطات مع حمض النتريك :

هيدروكربونات الأليفاتية : بترول – بارافين :

في الولايات المتحدة الأمريكية استخدمت نماذج متعددة من المواد القابلة للاشتعال من أجل الطائرات التي تعمل بالدفع النفثي السائل ، وواحد من هذه النماذج هو J P - 4 الذي اسُتخدم من أجل دفع الصواريخ ، مع حمض النتريك كعامل مؤكسد (كذلك يمكن استخدامه مع بيروكسيد الهيدروجين أو الأكسجين السائل) والمواصفات التي تتعلق بـ J P - 4 هي كالتالي :

الوزن النوعي عند 15.5 ْم	0.764
الضغط البخاري عند 38 ْم	134 – 160 ملم زئبقي .
التجزئة (التقطير التفاضلي)	
10٪ يتقطر عند	84 – 102 ْم
50٪ يتقطر عند	142 – 147 ْ م
90٪ يتقطر عند	209 – 227 ْ م
محتوى هيدروكربونات العطرية	10 – 12 ٪
عدد البرومين	1.4
درجة (نقطة) الأنيلين	58 ْ م
درجة الاشتعال –	13.8 ْ م
نقطة التجمد –	60 ْ م
حرارة الاشتعال	10.400 كيلو كالوري / كغ .

نادراً ما تستخدم هيدروكربونات الأليفاتية لوحدها وذلك بسبب تفاعلها البطيء مع حمض النتريك . قد تزداد القدرة الاشتعالية لهيدروكربونات بالإذابة فيها الأمينات العطرية ، أو كما فعل الألمان مبكراً بالإذابة فيها إثيرات الفينيل .

إن تأثير الأمينات العطرية كان موضوعاً للعديد من الأبحاث والدراسات . وهكذا ، فإنه حسب رأي Grollier و Baron و Wessels تكون إضافة 10 ٪ من الأنيلين إلى البترول بدون تأثير واضح على طول فترة الحث والتحريض ، فمثلاً إن استخدام حمض النتريك الحاوي على 4 ٪ من ثاني كرومات البوتاسيوم مع البترول الحاوي على 10 ٪ من الأنيلين في الدرجة 620 ْ م وعند معدل حقن يبلغ 10.3 م / ثا ، فإن فترة التحريض تبلغ 3.3 جزء من الألف من الثانية . وبمعدل حقن يبلغ 5.3 م / ثا ، تكون فترة الحث 24 جزء من الألف من الثانية .

الأمينات : لقد كانت الأمينات هي المكونات الأولى الواجب استخدامها في hypergols . ولقد كان المزيج المؤلف من 50 ٪ من الزايليدين مع 50 ٪ من ثلاثي إيثيل الأمين هو الأكثر استخداماً . وحسب رأي Fedosyer و Sinyaryer فإن هذا المزيج بمحتوى 98 ٪ من حمض النتريك وبنسب متكافئة له الثوابت الفيزيائية – الكيميائية التالية :

الوزن النوعي 1.32 .

حرارة التفاعل 1500 . 1800 كيلو كالوري / كغ

حجم الغاز 784 لتر / كغ .

الأمينات مع كحول الفورفوريل :

إن أكثر هذه الخلطات شيوعاً ، هو الخليط الذي يحتوي على 80 ٪ من الأنيلين و 20 ٪ من كحول الفورفوريل . وقد أعطى Fedosyer و Sinyaryer الأرقام التالية المميزة والخاصة بهذه الخلطات مع حمض النتريك :

الوزن النوعي 1.39 .

حرارة التفاعل 1520 . 1900 كيلو كالوري / كغ

حجم الغاز 756 لتر / كغ .

درجة حرارة الانفجار التقريبية 2780 ْم .

كذلك اقترح Barreŕe و Montet الخلطات التالية التي تشكل hypergols مع حمض النتريك :

(1) 25 ٪ من الأنيلين و 75٪ من كحول الفورفوريل .

(2) 25 ٪ من ثاني ميثيل الأنيلين و 75٪ من كحول الفورفوريل .

(3) 25 ٪ من تولويدن و 75٪ من محول الفورفوريل .

(4) 25 – 50 ٪ من الزايليدين و 75 – 50 ٪ من كحول الفورفوريل .

(5) 25٪ من ثاني إيثيل أمين و 75 ٪ من كحول الفورفوريل .

(6) 25٪ من ثلاثي إيثيل أمين و 75 ٪ من كحول الفورفوريل .

تتفاعل الخلطات (2) و (4) بسهولة كبيرة ، ولها فترات تحريض أقصر إذ تبلغ فترة الحث 18 و 20 جزء من الألف من الثانية . إن أقل الخلطات تفاعلاً هو (5) و (6) بشكل خاص المزيج (2) . وبفترات تحريض تصل إلى 55 ، 61 ، 96 جزء من الألف من الثانية .

وقد درس نفس العلماء مزيجاً من حمض النتريك مع كحول الفورفوريل . وبالنسبة للفاعلية فإنها تحتل موقعاً متوسطاً بين المجموعات المذكورة أعلاه إذ تمتلك فترة تحريض تبلغ 33 جزء من الألف من الثانية . وقد تم الحصول على نتائج مشابهة من قبل Kilpatrick و Baker عندما درسا تفاعل كحول الفورفوريل مع حمض النتريك غير الملون .

المركبتان : درس Mc Cullough و Jenkins إمكانية استخدام المركبتان، المنتجات الثانوية لتصفية البترول . يحتوي مزيج من المركبتان على المكونات الرئيسية التالية :

مركبتان البروبيل 27.8 ٪ مول .

مركبتان البوتيل 65.3 ٪ مول .

مركبتان الأميل 6.60 ٪ مول .

وكميات ضئيلة من مركبتان الهكسيل . وقد استخدموا 96.5 ٪ من حمض النتريك أو حمض حاوي على 22 ٪ من N_2O_4 و 1 ٪ من الماء . وتشير التجارب والاختبارات إلى أن المركبتان يمكن استخدامه كمكون قابل للاشتعال في hypergols حمض النتريك .

هيــدرازين : يتفاعل الهيدرازين المركز (96 ٪) بشكل عفوي وآنـي مع حمض النتريك . وبالنسبة لـ Kilpatrick و Baker فإن التفاعل مع 96 ٪ من حمض النتريك عديم اللون يحدث بتأخير 5.0 ∓ 1.4 جزء من الألف من الثانية بينما مع حمض النتريك المدخن (الحاوي على 24 ٪ من N_2O_4) يكون التأخير بمقدار 3.1 ∓ 1.4 جزء من الألف من الثانية . إن هيدرازين بتركيز 71.5 ٪ يعطي تأخيراً بمقدار 37 جزء من الألف من الثانية مع كل حمض . وفي سلسلة أخرى من التجارب وعند استخدام النسبة المولية $\frac{HNO_3}{N_2H_4} = 2.87$ وبمعدل حقن 9.2 م / ثا حصل هؤلاء العلماء على فترة تحريض بمقدار 0.2 جزء من الألف من الثانية .

وبالإضافة إلى الاختبارات السابقة فقد درسوا إمكانية استخدام الأمونيا السائلة مع مزيج بنسبة 9 أو 14 ٪ من N_2O_4 . لقد بلغت فترة الحث والتحريض 14 أو 6 – 10 جزء من الألف من الثانية . إن ميزات الهيدرازين بما في ذلك ميزاته الانفجارية سوف تدرس لاحقاً .

الأمونيـــا : أظهـــر Lewis ، Pease و H.S.Taylor و Altman و Penner أنه يمكن نقل الأمونيا – حمض النتريك ذو الحالة السائلة إلى المرحلة hypergols بواسطة إضافة معدن قلوي من الليثيوم ، إلى الأمونيا .

المواد ذات الفعالية السطحية :

أظهرت دراسات Bernard أن إضافة مواد ذات فعالية سطحية (عوامل ترطيب) إلى الوقود قد تخفف من فترة التحريض قبل اشتعال hypergols . وقد سجل هذا العالم الأرقام التالية التي توضح تأثير إضافة سلفات ألكيل الصوديوم في فترة تحريض مزيج من الفورفوريل مع 98 ٪ من حمض النتريك .

خليط بدون إضافات	29.9 جزء من الألف من الثانية .
إضافة 0.5 ٪ ألكيل الصوديوم إلى كحول الفورفوريل	14.4 جزء من الألف من الثانية .
إضافة 0.5 ٪ ألكيل الصوديوم إلى حمض النتريك	22.7 جزء من الألف من الثانية .

TABLE 63

CHARACTERISTIC PROPERTIES OF FUELS WITH NITRIC ACID ACCORDING TO BELLINGER, FRIEDMAN, BAUER, EASTES AND BULL [22]

Composition	Content of combustibles %	Heat of reaction kcal/kg	Density	Pressure in combustion chamber atm	Flash point °C	Specific impulse sec*
Nitric acid (60%) + nitrogen dioxide (40%) + aniline		1535	1.45	20	2707	225
Nitric acid + aniline	26.6	1440		21	2760	218
Nitric acid + furfuryl alcohol	34.5		1.37	21	2620	214
Nitric acid + hydrazine	38.5		1.28	21		243

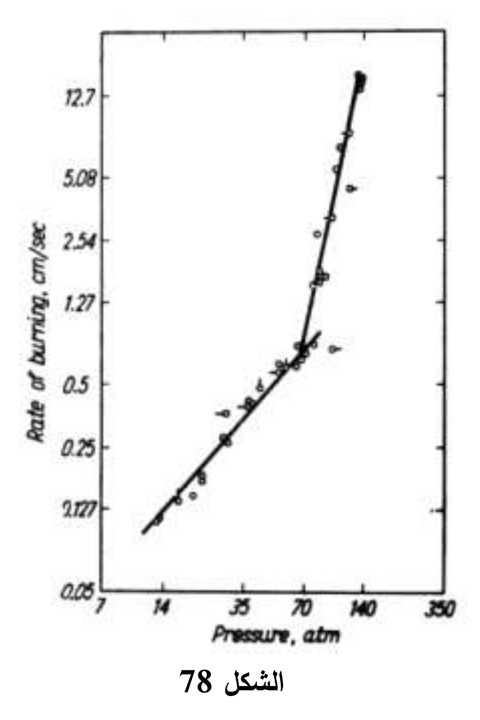
* The specific impulse I_s is measured in kg (or lb) of pressure exerted by kg (or lb) of fuel per sec. Hence specific impulse is expressed in seconds.

نيترو بارفينات :

إن نيترو بارفينات مثل نيترو ميثان ورباعي نيترو ميثان قد تتفاعل كذلك كمكون لـ hypergols ، على الرغم من وجود اختلاف واضح في استخدام هاتين المادتين ، وينتج عن ذلك ظهور للميزات انفجارية و كيميائية .

قد يستخدم نيترو ميثان (المجلد I) كوقود دفعي لـ monergol إلا أن توازنه الأكسجيني السلبي قد يخفف بواسطة إضافة المواد المؤكسدة السائلة مثل رباعي نيترو ميثان ليشكل bipropellant وعملياً ، يتفكك نيترو ميثان يبطئ شديد ويكون من الصعب الحصول على خلطات hypergols فيها .

ولتسهيل وتسريع تفكك الخلطات مع نيترو ميثان ، يكون من الضروري إضافة وسيط مثل ملح حمض الكروم . كما تستخدم نيترو بارافينات أعلى مثل نيترو إيثان و 2 نيترو بروبان كمكونات لوقود الدفعي للصواريخ ولكن بقدرة وطاقة الوقود ، مثلاُ في خلطات مع حمض النتريك ، بيروكسيد الهيدروجين ، الأكسجين السائل . والأبحاث التي قام بها Tait ، A.Ewhitaker و Williams أظهرت أن احتراق مزيج متكافئ الكميات من 2- نيترو البروبان مع 98 ٪ من حمض النتريك في قنبلة مغلقة يحتفظ بها آنياً تحت ضغط 10 ضغط جوي ، ومعدل الاحتراق يعتمد على الضغط . وبالنسبة للضغوط التي تقع ما بين 14 – 70 و 70 – 140 ضغط جوي (الشكل 78) تكون الزيادة في معدل الاحتراق كدالة على الضغط مختلفة بشكل واضح ومميز . وهذا يشير إلى الاختلاف في آلية الاحتراق للتفاعل عند هذين المجالين من الضغط .



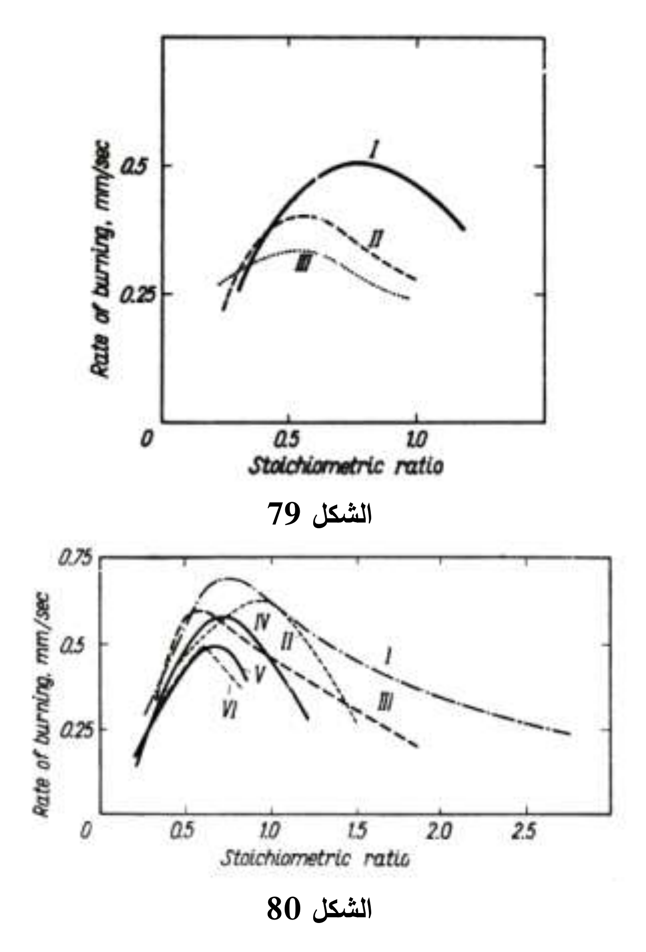
الشكل 78

ومـن بـين مركبـات نيتـرو بـارافين هنـاك ثـاني نيتـرو إيثـان الأيسـومري والتـي يوصـى بهـا (Wood) .

اللاتماثلي $CH(NO_2)_2 - CH_3$ **(السائل بدرجة غليان 185 ْم وكثافة 1.35)**

والتماثلي $CH_2NO_2 - CH_2NO_2$ **بدرجة انصهار (40 ْم وبدرجة غليان 135 ْم وكثافة 1.46)**

إن لهـذه المـواد ميـزات انفجاريـة وقـد تسـتخدم كـ monopropellent properglos ، إلا أن ثاني نيترو الإيثان التماثلي لا يبدو أنه مستقر بشكل كافي (المجلد I) .



الشكل 79

الشكل 80

إن لرباعي نيترو ميثان طبيعة مختلفة وذلك لكونه مادة مؤكسدة .

خلال الحرب العالمية الثانية عمل الألمان بالخلطات السائلة الحاوية على رباعي نيترو ميثان ومواد قابلة للاشتعال كوقود سائل من أجل الحصول على الدفع النفثي للصواريخ V_2 الكبيرة .

إن الميزة الهامة لرباعي نيترو ميثان كمادة مؤكسدة تكمن في كثافتها العالية يحتوي لتر واحد من رباعي نيترو ميثان على 1.07 كغ من الأكسجين أي الذي يكون أقل بمقدار ضئيل من الأكسجين السائل عند الدرجة – 183 ْم (1.14 كغ من الأكسجين لكل لتر) . وبالأخذ بعين الاعتبار أن جزيء رباعي نيترو ميثان نفسه يحتوي كمية محددة من المادة القابلة للاشتعال على شكل ذرة كربون

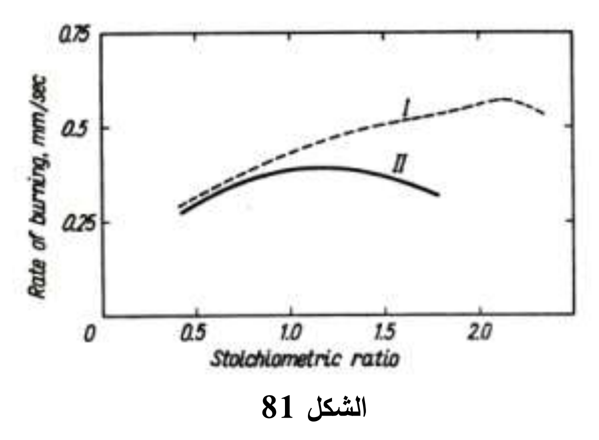
فإنه من الممكن حساب محتوى الأكسجين في الجزء المؤكسد من الجزيء فقط أي في مجموعات NO_2 وبالرجوع إلى حسابات Tachinkel ، فإن كثافة مجموعات النيترو في رباعي نيترو ميثان هي 1.484 عند نقطة غليان 126°م ، ويبلغ المحتوى الأكسجيني 1.16 كغ لكل لتر واحد من مجموعات النيترو أي يكون أعلى من الأكسجين السائل لوحده .

وبسبب هذه الميزات يفضل استخدام مزيج من رباعي نيترو ميثان مع البارافين على استخدام الخلطات الحاوية على عوامل مؤكسدة أخرى . إن التفكك الانفجاري لخلطات رباعي نيترو الميثان مع هيدروكربونات البترول وبنسب متكافئة يعطي تأثيراً حرارياً أعلى أي 1620 كيلو كالوري / كغ حسب رأي Fedosyev و Sinyaryev .

تكمن مساوئ رباعي نيترو ميثان في درجة تجمدها العالية (+ 13.8 ْم) وقد اقترح الألمان خفض هذه الدرجة بإضافة ثاني أكسيد النيتروجين والذي مع 20 ٪ من N_2O_4 يتجمد عند الدرجة –14 ْم ومع 25 ٪ من N_2O_4 يتجمد عند الدرجة – 30 ْم وأخيراً توصلوا إلى مزيج من أجل الدفع النفثي للصواريخ V_2 والذي يتكون من 30 ٪ من N_2O_4 و 70 ٪ من رباعي نيترو ميثان .

إن مساوئ هذا الخليط في ضغطها البخاري العالي عن درجة الغليان المنخفضة لثاني أكسيد الميثان مع نيترو ميثان تكون مرغوبة من أجل أغراض عملية . فمثلاً المزيج الحاوي على 10 ٪ من نيترو ميثان يتجمد عند الدرجة ∴ ْم بينما مع نسبة 20 ٪ من نيترو ميثان تكون درجة التجمد –14°م وبنسبة 35 ٪ من نيترو ميثان يكون التجمد منخفضاً ويصل إلى الدرجة – 30 ْم .

ومن بين المواد المضافة الأخرى ، هناك نترات الميثيل (Tschinkel) الذي قد يستخدم أو المواد الأكثر أمناً وسلامة مثل الميثانول وإثير أحادي إيثيل جليكول الإثيلين .



الشكل 81

كذلك تفحص Behrens معدل الاحتراق في أنابيب زجاجية بقطر 5.5 ملم للعديد من خلطات رباعي نيترو ميثان مع العديد من المواد العضوية مثل هيدروكربونات ، الكحولات ، الألداهيدات وقد أظهرت كل الخلطات حداً عظيماً في معدل الاحتراق وعند نسبة متكافئة معينة .

وتعطي الأشكال 79 ، 80 ، 81 منحنيات مطابقة للخلطات مع الهيدروكربونات ، والكحولات ، و بنزألداهيد أو نيترو البنزين . وقد أجرى Schwob دراسة شاملة لاحتراق واشتعال خلطات من رباعي نيترو ميثان والبترول . وقد وجد أن الاحتراق يمكن أن يصل إلى الانفجار عندما يكون محتوى رباعي نيترو ميثان 65 – 95 ٪ كما يجب اعتبار احتراق هذه الخلطات أمراً خطيراً . إلا أن حدود قابلية الانفجار للخلطات تحت تأثير المفجرات أو الارتطام تكون واسعة وعريضة جداً وتكون فقط الخلطات مع رباعي نيترو ميثان بمحتوى 40 ٪ يجب أن تعتبر غير انفجارية .

إن الأخطار التي ترافق التصنيع والتحضير على مجال واسع لمادة رباعي نيترو ميثان تمنع استخدامه بشكل جدي (ففي الولايات المتحدة الأمريكية والذي ينتج رباعي نيترو ميثان على مستوى شبه تجاري حدث انفجار في عام 1953 ولم يعاد بناؤه لذا فقد توقف الإنتاج) .

بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 :

ومن بين مركبات بيروكسيد الهيدروجين المؤكسدة ، هناك المركبات الأغنى بالأكسجين . حيث يحتوي H_2O_2 النقي على 47 ٪ من الأكسجين المتاح ، وقد تم العمل بطريقة لتحضير محاليل مائية مركزة من بيروكسيد الهيدروجين والحاوية على 80 – 85 ٪ من H_2O ، في ألمانيا منذ عام 1943 من قبل شركة Elektro chemisch Werke في ميونيخ . وخلال الحرب العالمية الثانية ، تم تصنيع هذه المحاليل على مستوى صناعي تحت اسم T.Stoff إما كمادة مؤكسدة في وقود الصواريخ أو (إلى حد أقل) كوقود دفعي أحادي – Cathergol .

إن الوزن الوعي لـ 80 ٪ من محلول بيروكسيد الهيدروجين يبلغ 1.34 ويكون المحلول مستقراً في درجة حرارة الغرفة ويتفكك فقط في درجة الحرارة المرتفعة (وبالنسبة لاستقرار بيروكسيد الهيدروجين فإنه سوف يناقش لاحقاً) ولزيادة استقرار هذا المحلول ، تضاف مواد مقرّة (مثبتة) مثل حمض الفوسفور وأملاحه أو 8 – هيدروكسي كونيولين . إن تصنيع وتحضير 90 ٪ من بيروكسيد الهيدروجين قد بدأ بعد الحرب العالمية الثانية في الولايات المتحدة الأمريكية وبريطانيا العظمى . وقد قدم N.S.Davis و Keefe الثوابت الفيزيائية والكيميائية التالية كميزة لـ 90 ٪ من بيروكسيد الهيدروجين :

الوزن النوعي عند الدرجة 20 ْم	1.39
اللزوجة عند 18 ْم	cP 11.62 .
الضغط البخاري عند الدرجة 30 ْم	5 ملم زئبقي .
درجة التجمد	– 11.1 ْم
درجة الغليان	175 ْم
حرارة التشكل ($-AH_f$) للسائل	45.16 كيلو كالوري / مول .
للبخار (100 ٪ H_2O_2)	33.29 كيلو كالوري / مول .
الوزن النوعي (بين ∴ و 18.5 ْم)	0.58 g / Cal . عند درجة الصفر
حرارة التبخر	330 كيلو كالوري/كغ .

التوتر السطحي عند الدرجة 18 ْم . cm/dyne 75.53

الموصلية عند الدرجة 25 ْم

للمنتج النقي كيماوياً 2×10^{-6}

للمنتج التجاري 10×10^{-6}

قرينة الانكسار عند الدرجة 20 ْم 1.398

البقايا غير ة الطيّارة في المنتج التجاري 0.005 ٪

(إن التحليل الحراري لمنظومة بيروكسيد الهيدروجين _ الماء معطاة في الشكل 82) .

TABLE 64

Temperature °C	Approximate rate of decomposition
30	1% per annum
66	1% per week
100	2% per 24 hr
140	Rapid decomposition

يمكن خزن بيروكسيد الهيدروجين النقي كيماوياً لفترة طويلة بدون تفكك ملحوظ . وقد تصل الخسارة عند تخزين بيروكسيد الهيدروجين إلى 1 ٪ لكل annum . وقد قدم Shanley و Greenspan العلاقة التالية بين تفكك 90 ٪ من بيروكسيد الهيدروجين ودرجة الحرارة (الجدول 64) .

وقد تسرّع كميات صغيرة من الشوائب التفكك أما عن تأثير العديد من المواد على تفكك 90 ٪ من بيروكسيد الهيدروجين في الدرجة 100 ْم فهو مذكور في الجدول أدناه .

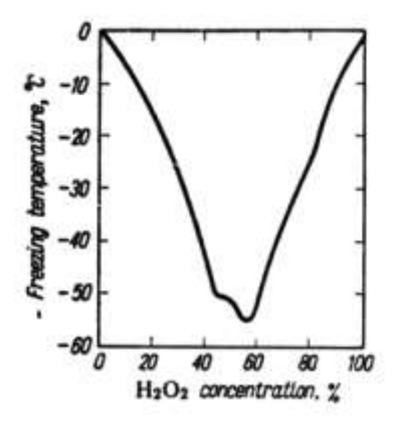
TABLE 65

Substance added	Quantity added mg/l.	Loss of H_2O_2 over 24 hr at 100°C %
Without additive	–	2
Al^{3+}	10	2
Sn^{4+}	10	2
Cr^{3+}	0.1	96
Cu^{2+}	0.1	85
Fe^{3+}	1.0	15
Zn^{2+}	10	10

وبالنسبة لتأثير المسرّع للهيدروجين على بخار H_2O_2 انظر لاحقاً .

إن بيروكسيد الهيدروجين أكثر استقرار في الوسط الحمضي منه في الوسط القلوي , ولذلك فإن الحموض تستخدم كمواد استقرار . وبعيداً عن حمض الفوسفور ، المذكور للتو قد يستخدم حمض البوريك وحمض الأوكساليك . وقد أظهرت التجارب والاختبارات أن أفضل مادة بناء من أجل تخزين بيروكسيد الهيدروجين ذو النقاوة العالية (99.6 ٪) هي الألمنيوم .

يجب أن تنظف حاويات الألمنيوم بشكل كامل لإبعاد أي كميات ضئيلة من الشوائب العضوية ويغسل أولاً بمحلول من الصود الكاوي ، وبعد ذلك بالماء و 10 ٪ من حمض الكبريت ، لفترة تتجاوز عدة ساعات . وأخيراً يغسل الحمض بالماء المقطر ، وبعد ذلك من المرغوب فيه إعادة غسل العبوة ببيروكسيد الهيدروجين . إن العبوات والحاويات الخاصة ببيروكسيد الهيدروجين يجب أن تزود بصممات أمان ، بحيث تتصدع بالضغط الزائد المقدم وذلك إن تفكك بيروكسيد .



الشكل 82

ويجب الحذر والعناية الشديدين لمنع بيروكسيد الهيدروجين من التماس المباشر مع النحاس أو الكروم أو الرصاص . يمكن أن تصنع الأنابيب ، المضخات ، التجهيزات من نماذج خاصة من الفولاذ الذي لا يصدأ والذي يسمح له بالبقاء في تماس واتصال مع بيروكسيد الهيدروجين لفترات قصيرة نسبياً : أي لبضعة أيام إن عدداً من البولميرات وخاصة التيفلون ، بولي فينيل الكلوريد و إلى حد أقل (أدنى) بولي إثيلين لا تحرض تفكك بيروكسيد . وإذا تم تسريع التفكك ، كنتيجة لوجود بعض الشوائب في الوعاء الحاوي على بيروكسيد الهيدروجين ، فإن مما ينصح به إضافة كميات إضافية من مادة الاستقرار أي حمض الفوسفور . وإن ثبت هذا أنه غير كافي وغير ملائم فإن حسب رأي Shanley و Greenspan ، من الضروري حل وإذابة بيروكسيد الهيدروجين بالماء إلى حد التركيز 67 ٪ وذلك عندما لا تكون هناك خطورة منه وإلا فإنه قد يحدث تفكك عنيف وقد تنفجر العبوة .

وعند معالجة كميات كبيرة من بيروكسيد الهيدروجين ، يكون من الضروري ارتداء نظارات واقية ، وأفرولات مصنوعة من نسيج واقي (مريول من كلوريد بولي فينيل) قفازات واقية وأحذية واقية وذلك لأن الحروق الشديدة قد تحدث إن حدث تماس بين هيدروكسيد الهيدروجين والجلد .

وكما ذكر سابقاً ، فإن بيروكسيد الهيدروجين المركّز يستخدم كوقود mono- propellant من نموذج Cathergol . وخلال الحرب العالمية الثانية استخدم الألمان نسبة 80 – 85 ٪ من بيروكسيد الهيدروجين من أجل إطلاق الطائرات من نموذج V_2 بدون طيار ومن أجل تشغيل آلية التلقيم (التغذية للمادة المؤكسدة والمادة القابلة للاشتعال من صهاريج تخزينها إلى حجرات الاشتعال للطائرات V_I والصواريخ V_2 . يعتمد هذا التطبيق على تفاعل التفكك لبيروكسيد الهيدروجين :

$$H_2O_2 = H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 23.45 Kcal/mole \ \ (690 \ Kcal/Kg) \ -(1)$$

بدأ التفكك بواسطة إضافة محلول مائي مركز من برمنجنات الكالسيوم والصوديوم إلى بيروكسيد الهيدروجين . وقد ثبت عدم فعالية استخدام برمنجنات البوتاسيوم وذلك لأن $KMnO_4$ غير الكافية من أجل البدء السريع للتفاعل .

إن استخدام بيروكسيد الهيدروجين كـ propllant - mono من نموذج Cathergol يعتمد على البيانات الحرارية الكيماوية التالية بالنسبة لبيروكسيد الهيدروجين ذات التركيز 86 ٪ و 100 ٪ (وزناً) Wood (الجدول 66) .

وكما تظهر هذه المميزات والخواص فإن حرارة التفكك تكون أعلى بشكل ملحوظ من حرارة التبخر . والبخار المنتج يسخن بإفراط ، وفي نفس الوقت تكون درجة حرارة التفكك الأديباتي عالية بما فيه الكفاية للحصول على تمدد مفيد ونافع للغازات . إن كفاية وفعالية مثل هذا الوقود ، أمر لا يمكن تجاهله ، كما أن الدفع النوعي لهذا الوقود لا يزيد عن 130 ثانية .

وقد كرس جزء لا بأس به من أجل دراسة آلية تفكك بيروكسيد الهيدروجين بالحالة البخارية . ولقد تم الإدراك أن الصعوبة في الحصول على نتائج يمكن إعادتها يكون بسبب تأثير سطح الوعاء الذي يقدم ويعطي تفاعلاً مغايراً وغير متجانس .

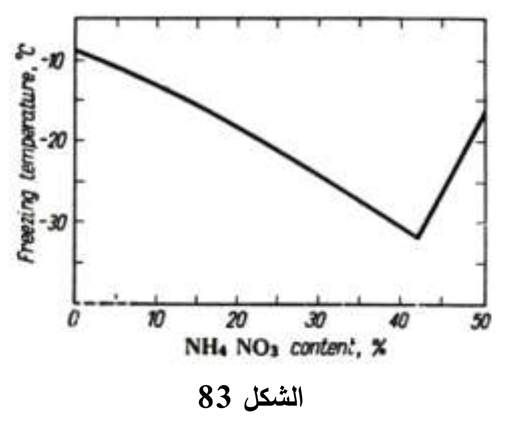
وقد أوضح Baldwin و Mayor أن حركيّة التفاعل البطيء بين H_2 و O_2 في أوعية مغطاة بحمض البوريك المعتق يمكن شرحها من خلال افتراض أن السطح المعتق " aged " كان كافياً وبشكل مفرط بالنسبة لكل من H_2O و H_2O_2 . وقد درس Baldwin و Brattan تفاعل التفكك الغازي لبيروكسيد الهيدروجين في وعاء مغطى بحمض البوريك " aged " ضمن مجال حراري يصل إلى 260 – 520 ْ م وقد وجدوا أن التفكك واعتماد النسبة (المعدل) على مجمل (كامل الضغط) هو الأهم وتمثل المكانة الأولى .

TABLE 66

THERMOCHEMICAL DATA FOR HYDROGEN PEROXIDE

Item	Concentration (%)	
	86	100
Heat of decomposition (kcal/kg)	600	690
Heat of vaporization (kcal/kg)	395	370
Adiabatic decomposition temperature (°C)	650	980
Gas volume on complete adiabatic decomposition (l.)	4900	6400

وقد كانت النتائج موافقة ومطابقة لعمل Giguére و Liu ، Forst و Hoare كذلك وجد Baldwin و Brattan أن إضافة الهيدروجين إلى غاز H_2O_2 يزيد وبشكل ملحوظ من معدل ونسبة تفكك الأخير .



الشكل 83

وقد استخدم بيروكسيد الهيدروجين المركز بشكل واسع خلال الحرب العالمية الثانية كمادة مؤكسدة في مزيج مع هيدرات هيدرازين ، ومن أجل الدفع النفثي لصواريخ V_2 ، يُمزج بيروكسيد الهيدروجين مع هيدرازين بشكل آني وعفوي حسب الموازنة التالية :

$$2H_2O_2 + NH_2NH_2 . H_2O \rightarrow 5H_2O + N_2 + 188\,Kcal \qquad (2)$$

بينما يسبق التفاعل بفترة تأجيل ، فإن فترة التحريض هذه تختزل (تُقلل) بواسطة إضافة أملاح النحاس ، مثال : كبروسيانيد البوتاسيوم $K_3Cu(CN)_4$. وهذه المادة تضاف كذلك إلى التركيب (النظام) المذاب في هيدرات هيدرازين وقد وُجد أن كبروسيانيد البوتاسيوم يتفاعل مع هيدرازين حتى ضمن درجة حرارة الغرفة ليشكل النحاس المعدني والذي إن ترسب في خطوط الأنابيب قد يقطع تدفق هيدرازين إلى حجرة الاحتراق . ولمنع حدوث هذا ، تم تعديل التركيب بحيث يجري ويتدفق هيدرات هيدرازين من الصهريج إلى داخل حجرة الاشتعال عبر طلقة حاوية على نترات النحاسيك والذي يذوب في هيدرات هيدرازين بكمية كافية وذلك لتسريع التفاعل (وأما عن هيدرازين وتفاعلاته مع H_2O_2 فإنه سوف تدرس بتفصيل أكبر لاحقاً) .

وخلال الحرب العالمية الثانية استخدم الألمان مزيجاً من بيروكسيد الهيدروجين مع زيت الديزل في الطوربيدات والدفع النفثي للغواصات ، والفكرة التي جاء بها Paushkin وطورها كانت استخدام محلول من نترات الأمونيوم في بيروكسيد الهيدروجين المركز كمادة مؤكسدة . ويبدو أن المحلول المؤلف من 40 ٪ من NH_4NO_3 و 60 ٪ من 92 ٪ من بيروكسيد الهيدروجين ذو جاذبية ، إذا تبلغ درجة تجمده تقريباً – 30 ْم (الشكل 83) .

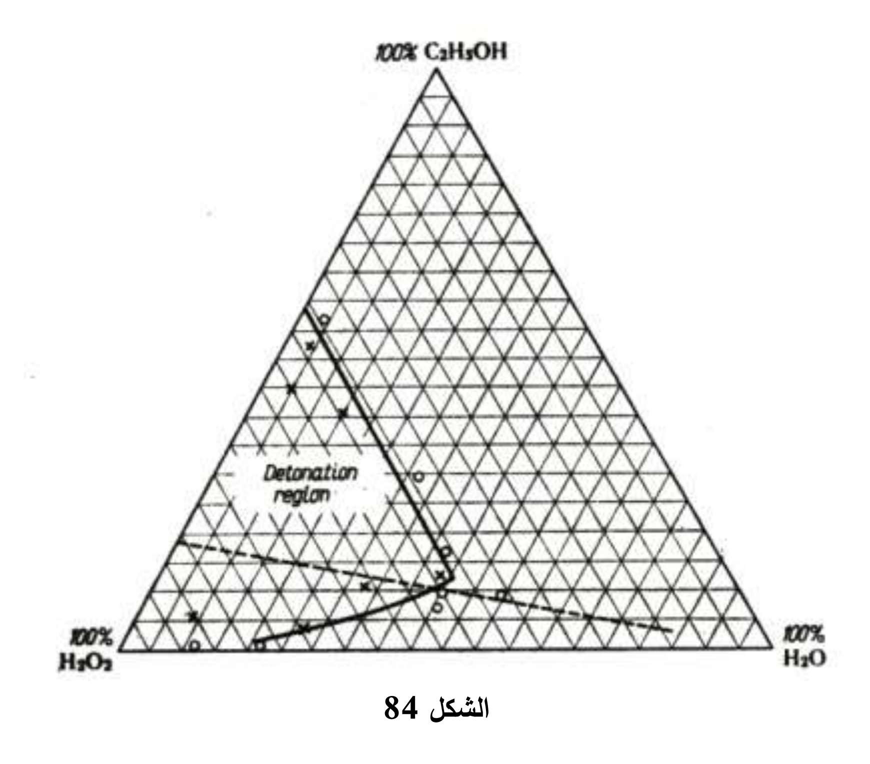
الميّزات الانفجارية لبيروكسيد الهيدروجين وخلطاته :

تشير الميزة الناشرة الناتجة من تفكك بيروكسيد الهيدروجين إلى أن بيروكسيد الهيدروجين نفسه يمتلك ميزات انفجارية , وفي الواقع فإن نسبة 99.6 % من

بيروكسيد الهيدروجين تعطي تمدداً في الكتلة الرصاصية مقداره 75 – 80 سم^3, وفي أنبوب فولاذي بقطر 34 – 40 ملم ينفجر 94 – 100 % من بيروكسيد الهيدروجين بشكل كامل عندما يبدأ بـ 50 غ من خماسي إريثيتول Penta erythritol المضغوط .

ومع نسبة 92 % من بيروكسيد الهيدروجين , ينتشر الانفجار إلى مسافة 100 ملم فقط على طول الأنبوب , وبعيداً عن المفجّر إن نسبة 90 % من بيروكسيد الهيدروجين لا تنفجر إطلاقاً (Paushkin) . أما عن الدراسات والبحوث حول الخواص الانفجارية للخلطات الثلاثية لبيروكسيد الهيدروجين والماء ومواد العضوية متعددة فقد قام بها Greenspan & Shanely والتي شدّت انتباه الكثيرين , وبالاعتماد على نتائج أبحاثهم يمكن رسم الجدول البياني المثلي الشكل لعدد من الأنظمة (التراكيب) .

(a) بيروكسيد الهيدروجين ، (b) الماء ، (c) المادة العضوية ، مثل الايثانول ، الجليسرين ، الأسيتون . وفي الشكل 84 ، يظهر رسماً بيانياً مطابقاً، والذي يعتبر مميزاً للخلطات مع الايثانول ، والجداول البيانية الأخرى تكون كذلك مشابهة . وبشكل عام ، فإن الخلطات الحاوية على كمية محددة من الماء تمتلك ميزات انفجارية ، كل المواد العضوية الثلاثة المذكورة أعلاه ، تذاب في 80 ٪ من H_2O_2 ، تعطي خلطات يمكن تفجيرها بكبسولة تفجير وجهاز تقوية بمعدل انفجاري يبلغ 7000 م / ثا والذي يسقط بمعدل 2300 م / ثا وذلك بينما ينخفض تركيز بيروكسيد الهيدروجين . وعندما تبدأ بشكل ضعيف ، فإنها تنفجر بمعدل 750 م / ثا فقط (Wentworth ، Satterfield ، Schumb) .



الشكل 84

الـهيدرازين :

الخواص الفيزيائية والكيميائية والانفجارية :

ينصـهر الـهيدرازين اللامائي عند الدرجة 2 ْم ويغلـي عند الدرجة 113.5 ْم وتبلـغ كثافتـه 1.0253 غ / سم ^{3} (Walden و Hilgert) و 1.0231 غ / سم^3 حسب رأي (Semishin) .

ويشـكل مـع المـاء هيـدرات هيـدرازين $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$ بدرجـة انصـهار −51.7 ْ م وكثافة d_4^0 1.048 (Semishin) .

إن هيدرازين مادة ماصة للحرارة . إن درجات حرارة تشكل ΔH_f- الـهيدرازين اللامائي والـهيدرات هي حسب رأي Hughes و Gilbert :

N_2H_2 السائل − 12.0 كيلو كالوري / مول .

$N_2H_4 \cdot H_2O$ − 10.2 كيلو كالوري / مول .

وقد وجد Roth أن حرارة تشكل هيدرازين السائل في الدرجة 25 ْم هو : ΔH_f- تساوي 13.8 كيلو كالوري / مول . وحسب قول Hyghes ، Gillbert فإن حرارة احتراق المادة اللامائية السائلة هي : ΔH_f- تساوي 148.6 كيلو كالوري / مول .

يحترق هيدرازين اللامائي في الهواء . وعند تسخين هيدرازين فوق درجة حرارة الغليان ، يحدث التفكك الحراري للهيدرازين الغازي في الدرجة 250 – 310 ْم (Elgin ، Taylor ، Askey) .

يؤكد Bamford أن الهيدرازين يتفكك بواسطة الشرارة الكهربائية ، بينما يحدث التفكك حسب رأي Elgin و Taylor لبخار الهيدرازين بواسطة الإشعاع فوق البنفسجي . وبالنسبة لـ Bamford فإن التفكك الحراري وانفجار الهيدرازين يمكن التعبير عنه بواسطة الموازنات التي تكون فيها الجذور الحرة موجودة .

(I)

$$N_2H_4 \rightarrow 2NH_2 \quad (1)$$

$$NH_2 + N_2H_4 \rightarrow NH_3 + N_2H_3 \quad (2)$$

$$2N_2H_3 \rightarrow N_2 + 2NH_3 \quad (3)$$

(II)

$$N_2H_4 \rightarrow 2NH_2 \quad (1)$$

$$NH_2 + N_2H_4 \rightarrow NH_3 + N_2H_3 \quad (2)$$

$$NH_3 + N_2H_3 \rightarrow N_2 + H_2 + NH_3 \quad (3)$$

بالإضافة إلى ذلك ، قد تحدث بعض التفاعلات الجانبية :

(III)

$$N_2H_4 \rightarrow 2NH_2 \rightarrow N_2 + 2H_2$$

(IV)

$$N_2H_4 \rightarrow 2NH_2$$

$$2NH_2 + N_2N_4 \rightarrow 2N_2 + 4H_2$$

وعلى الرغم من السهولة التي يحدث فيها تفكك هيدرازين فإن ميزاته الانفجارية لم يتم إثباتها على وجه التأكيد . ومؤخراً قدم Scott ، Jones و lewis دراسات

مفصلة عن الميزات الانفجارية للهيدرازين و 85 ٪ من هيدرات هيدرازين . وفي اختبار السقوط لا ينفجر الهيدرازين ولا هيدرات الهيدرازين بواسطة طرقة قوية جداً (5 كغ من ارتفاع 1 م) . كذلك فإن الهيدرازين وهيدراته تكون حساسة للاحتكاك , وقد حاول العلماء تحديد نسبة ومعدل انفجار الهيدرازين في الأنابيب إلا أنهم فشلوا في ذلك وذلك لأن الهيدرازين يبدأ بواسطة المفجر وبصعوبة .

التفاعل في البندول البلاستيكي ذو الشحنة من الهيدرازين اللامائي الذي بدأ بواسطة المفجر رقم (8) يكون بمقدار 135 ٪ من التفاعل الذي يقدمه (نتيجة) تفاعل TNT . وضمن هذه الشروط والظروف ، لا ينفجر هيدرات الهيدرازين أبداً. يقوم Lewis و Scott و Jones بفحص قابلية اشتعال هيدرازين وهيدرات الهيدرازين بواسطة الوسائل التالية :

TABLE 67

Material from which the vessel is made	Atmosphere	Hydrazine		85% hydrazine hydrate	
		Ignition temperature °C	Induction period sec	Ignition temperature °C	Induction period sec
Pyrex glass	Air	270	3.9	292	4.2
	Oxygen	204	4.9	218	5.3
Platinum	Air	226	3.0	338	3.8
	Oxygen	30	6.0	132	19.7
Fe_2O_3 (powdered	Air	23	0.0	–	–
in a glass vessel)	Nitrogen	23	0.0	–	–
Iron	Air	132	0.0	–	–
	Nitrogen	131	0.0	–	–
Stainless steel	Air	160	2.0	–	–
	Nitrogen	415	0.9	–	–

وقد أكدوا أن الشرارة الكهربائية ذات القدرة 12.5 J عندما تمر عبر الهيدرازين السائل المحصور فإنه لا يعطي علامات على التفكك . وعلى العكس من ذلك فإن الهيدرازين وهيدراته في فراغ محصور يخضع لتفكك انفجاري تحت تأثير شرارة أقوى من 2.63 J .

وفي جو من الأكسجين يحدث اشتعال الهيدرازين (ولكن ليس هيدراته) في درجات حرارة منخفضة أكثر مما يحدث في الجو ، تتأثر درجة حرارة الاشتعال

بشكل كبير بالمادة التي يصنع منها عبوة الهيدرازين . إن البيانات العددية والرقمية التي قدمها العلماء في الجدول 67 . وهي دلائل قيّمة عن مقاييس الأمن والسلامة التي يمكن ملاحظتها في مرحلة تخزين ونقل ومعالجة الهيدرازين ، كما يمكن أن تعبأ في أوعية من الزجاج والستانلس ستيل ولكن ضمن شروط غير متوفرة يمكن أن تعبأ في أوعية من الحديد ، كذلك فإن أوعية الحديد تكون مقبولة . إن تجارب واختبارات Scott و Jones و Lewis حول حدود قابلية اشتعال بخار هيدرازين لهي كذلك ذات أهمية . والأرقام المستحصل عليها من قبل هؤلاء العلماء مجدولة أدناه (في الجدول 68) . إن اشتعال المزيج الغازي قد تم بواسطة الشرارة الكهربائية .

TABLE 68

Composition of gaseous mixture	Content of (%)		Pressure mm Hg	Temperature °C
	Hydrazine	Other component		
Hydrazine–air	4.67	95.33	757–758	92–101
Hydrazine–nitrogen	38.0	62.0	754	109–112
Hydrazine–helium	37.0	63.0	756–758	105–118
Hydrazine–water vapour	30.9	69.1	689–889	130–135
Hydrazine–heptane	86.8	13.2	404–327	104–133

إن الهيدرازين مادة عالية السمية ، وهي مضرة بالبصر وتسبب عمىً دائم . إن الجرعة المميتة (LD_{50})من أجل الكلاب هي 0.05 غ / كغ من وزن الجسم تقريباً . كما أن أملاح الهيدرازين تحرّض على حدوث Hyperglycaemia وتخثر الدم (جلطة) ، وذلك بسبب إزالة التميؤ بالإضافة إلى ذلك تسبب ضرراً وتلفاً للكبد . وبالنسبة لـ Raciborski فإن بعض الفطور الصغيرة يمكن أن تتمثل الهيدرازين .

أكسدة الهيدرازين بواسطة بيروكسيد الهيدروجين :

إن هذا التفاعل الهام ونعني به أكسدة الهيدرازين لم يُدرس بشكل كامل ، والعمل الذي جرى حول هذا الموضوع يتألف بشكل أساسي من دراسات حول

حركية العملية في محاليل مائية مخففة ، ووجد Gordon عند دراسته لحركية يفكك الهيدرازين و بيروكسيد الهيدروجين أن نسبة ومعدل التفاعل تعتمد وإلى حد كبير على درجة ΔH_f- ، وقد وصلت درجة pH إلى قيمتها القصوى (الذروة) أي pH = 10 – 11 ، كما أن إضافة سلفات الكوبالت إلى منظومة التفاعل ترفع من معدل التفاعل وبشكل ملحوظ . لا يتفاعل بيرو كسيد الهيدروجين المركز مع هيدرات الهيدرازين وذلك بعد مرور فترة تحريض معينة . وقد كان هذا سبب العديد من الانفجارات والحوادث التي يسببها تراكم المكونات غير المتبدلة ، وسبب تفاعلها المفاجئ بعد أن تنقضي فترة التحريض.

وكما أكدنا سابقاً ، فإن إضافة ملح النحاس إلى الهيدرازين يقلل من فترة التحريض عملياً إلى الصفر ، كما أن إضافة Sodium nitro-prusside يفرض تأثيراً مشابهاً . وبالنسبة لـ Mc Larren فإن مزيجاً من كحول الميثيل قد استخدم في الصواريخ ، ليتفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين . وكمثال عن ذلك نورد أنه يستخدم في المحركات التي تعمل بالدفع النفثي HWK - 59 jet والقذائف الصاروخية PB - 20 ، بما تقدر نسبته 80 ٪ من بيروكسيد الهيدروجين والذي يستخدم كمادة مؤكسدة مع مادة قابلة الاحتراق والمؤلفة من :

هيدرات هيدرازين	30 ٪
كحول الميثيل	57 ٪
الماء	13 ٪

كذلك تضاف كمية 0.11 ٪ من $K_3 Cu(CN)_4$ إلى الوقود .

وبالنسبة لـ Fedosyer و Sinyaryev ، فإن مزيجاً تصل نسبته إلى 80 ٪ من بيروكسيد الهيدروجين مع هيدرات الهيدرازين المخفف بكحول الميثيل بنسبة 1 : 1 له الثوابت الفيزيائية الكيميائية التالية :

حرارة التفاعل 1020 كيلو كالوري / كغ .
أو 1330 كيلو كالوري / لتر .

الوزن النوعي 1.30

حجم الغاز 940 لتر / غ .

درجة حرارة الانفجار 2330 ْم .

الدفع النوعي 180 ثانية .

ومن بين تفاعلات الهيدرازين المستخدمة من أجل الدفع النفثي للصواريخ ، هناك تفاعلات هيدرازين مع حمض النتريك . كذلك من الممكن استخدام هيدرازين لوحده كـ monergol وذلك بسبب الحرارة العالية للتفكك . يحدث التفكك للمنتجات الغازية للقدرة ، والذي تحرضه البرمنجنات ، والشائعة الاستخدام على شكل مادة صلبة .

1 ، 1- ثاني ميثيل هيدرازين (UDMH) :

من بين نظائر وقرائن هيدرازين ، هناك ثاني ميثيل هيدرازين غير المتماثل $(CH_3)_2N.NH_2$ والذي يعتبر بذي أهمية كبيرة ، وهو يستحصل عليه من ثاني ميثيل الأمين بواسطة النترزة nitrosation وتتبع باختزال :

$$(CH_3)_2NH \xrightarrow{HONO} (CH_3)_2N.NO \xrightarrow{H} (CH_3)_2N.NH_2$$

أو بواسطة تعديل طريقة Raschig والخاصة بتحضير الهيدرازين بوجود ثاني ميثيل الأمين . وهو سائل عديم اللون وبدرجة تجمد -56 ْم وبكثافة 0.785 غ / سم^3 . تبلغ حرارة الاحتراق 3580 كيلو كالوري / كغ . ويستخدم تحت اسم (Dimazine) أو اختصاراً (UDMH) من اجل hypergols بواسطة الخلط مع حمض النتريك وقد يستخدم كذلك مع الأكسجين السائل . ويستخدم في الولايات المتحدة الأمريكية في صواريخ (Nikeajax) (Rascal) و (Vanguard) .

الخلطات مع الأكسجين السائل والأوزون :

عندما استخدمت صواريخ V_2 لأول مرة مزيجاً من الأكسجين السائل مع 70 ٪ من كحول الميثيل ، فقد اسُتخدم كوقود . وهذا المزيج ليس قادراً على

الاشتعال الذاتي ويجب إشعاله بواسطة مزيج صناعي – حراري والذي يعطي لهباً ساخناً .

إن الخلطات الحاوية على الأكسجين السائل قلما تستخدم الآن من أجل الدفع النفثي ، وهي تطبق بشكل أقل من الخلطات مع حمض النتريك . ولأسباب واضحة ، فقد حققت هذه الخلطات نجاحاً متوقعاً وذلك عندما أخذت بعين الاعتبار ، أن الأكسجين السائل هو مادة مؤكسدة 100 ٪ .

إن مساوئ الأكسجين السائل هو أن درجة غليانه تكون منخفضة جداً (– 183 ْم) وكذلك الأمر بالنسبة للوزن النوعي في درجة الحرارة هذه (1.14) . وبالأخذ بعين الاعتبار درجة الغليان المنخفضة ، فإن الصواريخ يجب أن تملأ بهذا السائل المؤكسد تماماً قبل الاستخدام .

TABLE 69

Fuel	Heat of reaction		Specific gravity	Volume of gases l./kg	Temperature of explosion °C
	kcal/kg	kcal/l.			
Paraffin	2200	2200	1.00	650	3280
Ethanol (93.5%)	2020	2000	0.998	789	2980

وكمادة قابلة للاشتعال ، قد يستخدم البارافين أو الكحولات . ويعطي Fedosyer و Sinyaryev الثوابت الفيزيائية والكيميائية التالية من أجل الخلطات المماثلة مع الأكسجين السائل .

إن الدراسات والأبحاث حول إمكانية استخدام الأوزون السائل أو خلطات من الأكسجين السائل مع الأوزون السائل قد جرت من قبل معهد Armour Research Foundation في Illinoise وحسب رأي Platz و Hersh فإن الأوزون السائل أو المزيج من الأوزون السائل والأكسجين قد يستحصل عليه بواسطة تقديم الأكسجين والذي ينقّى بشكل حذر من الشوائب العضوية إلى مولد الأوزون ، حيث يتعرض المزيج للإشعاع ويتحول الأوزون إلى سائل (–

111.9 ْم تحت تأثير الضغط الجوي) ويهرب الأكسجين عبر أنبوب الخروج . وإن تم الحصول على مزيج من الأوزون السائل مع الأكسجين فإن الغازات المفرغة من مولد الأوزون تقدم إلى الأكسجين السائل بعد أن يبرد .

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C - CH_2} + CO + CH_4 + 32\ Kcal / mole\ (720\ Kacl / Kg)$$

إن الأكسجين السائل (100 ٪) والمزيج من الأوزون مع الأكسجين هي مركبات مستقرة بشكل كافي وذلك إن لم يحتوي الأكسيجن المستخدم من أجل تقديم وإنتاج الأوزون على أكثر من 0.002 ٪ (المحسوبة على أساس CO_2) من المادة العضوية .

إستيرات النتريك :

إن إستيرات النتريك الطيارة والسائلة ولكونها أكثر أمناً وسلامة من حيث المعالجة ، وكيماوياً هو أكثر استقراراً من نيترو جليسيرين أو ثاني نترات جليكول ثاني الإثيلين (DG DN) يمكن استخدامها كوقود نفثي monopropellant ، ومن بين هذه المركبات ، يجب ذكر نترات الميثيل أولاً. وقد اسُتخدم من أجل الدفع النفثي من قبل الألمان خلال الحرب العالمة الثانية تحت اسم Myrol إما بالحالة النقية أو كمحلول الكحول الميثيل (30 ٪ من الميثانول و 70 ٪ من نترات الميثيل) .

أوكسيد الإثيللين :

إن هذا المركب يستحق الاهتمام مثل monergol . وثوابته الفيزيائية هي : درجة الغليان 11 ْم ، درجة التجمد – 112 ْم وكثافته 0.90 .

يتفكك هذا المركب بشكل ناشر للحرارة حسب الموازنة النظرية التالية :

(1)

وفي الحقيقة ، إن التفاعل يكون أكثر تعقيداً ويستمر حسب الموازنة :

$$C_2H_4O \rightarrow xCO + yCH_4 + zC_2H_4 + tH_2$$

حيث المعامل x ، y ، z ، و t هي أقل من 1 ، وحرارة هذا التفاعل تكون إلى حد ما أقل من حرارة الموازنة (1) ، إلا أن أكسيد الإثيلين من حيث القيمة الحرارية يكون عند القيمة الاسمية مع الوقود الدفعي . يعطي الجدول (70) منتجات التفكك ، درجة حرارة الانفجار والدفع النوعي حسب رأي Glassman و Scott و Kruska . يتميز الإثيلين بكونه أكثر أمناً من حيث المعالجة وذلك لأنه ليس مادة انفجارية .

TABLE 70

Pressure in chamber atm	Composition of products (%)				Temperature of explosion °C	Specific impulse sec
	CO	CH_4	H_2	C_2H_4		
20	1.0	0.84	0.16	0.08	1015	159
30	1.0	0.86	0.14	0.07	1027	168
40	1.0	0.87	0.06	0.06	1033	174
60	1.0	0.88	0.06	0.06	1039	181

المحاولات لزيادة طاقة الخلطات السائلة من أجل الدفع النفثي للصواريخ :

إن المحاولات لزيادة القدرة المتحررة بواسطة الخلطات السائلة من أجل الدفع النفثي للصواريخ تعتمد في المقام الأول على استخدام هذه المكونات (المادة القابلة للاحتراق والمادة المؤكسدة) والذي يحرر أكبر قدر ممكن من الحرارة كأن يستخدم الأوزون كمادة مؤكسدة وهذا الأمر قد درس أعلاه .

الخلطات مع المعادن المسحوقة :

لقد تم اقتراح إضافة المعادن المسحوقة مثل الألمنيوم إلى المكون القابل للاشتعال على شكل مستعلق ، فقد اقترح Stettbacher على سبيل المثال الموازنة التالية من أجل اشتعال مزيج من البترول مع الألمنيوم المعلق فيه نسب متكافئة :

$$C_7H_{16} + 2Al + 12\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 7CO_2 + 8H_2O + Al_2O_3$$

فعند الاحتراق يعطي هذا المزيج 2545 كيلو كالوري / كغ أو 2763 كيلو كالوري / ليتر . وقد لفت Stettbacher الانتباه إلى حقيقة أن الألمنيوم المسحوق يحتوي دوماً كمية معينة من أكسيد الألمنيوم (تصل إلى 11 ٪) وبالتالي فإن حرارة الاحتراق تكون أدنى من حرارة الاحتراق المحسوبة نظرياً.

إن أهمية إضافة البيريليوم إلى الوقود ما تزال نظرية . فمثلاُ ، يعطي البارافين مع حمض النتريك ونسب متكافئة 1440 كيلو كالوري / كغ بينما نفس المزيج بـ 7.2 ٪ و 10.0 ٪ من البيريليوم يعطي تأثيراً حرارياً يقدر بـ 2130 كيلو كالوري / كغ و 2480 كيلو كالوري / كغ .

مركبات البورون ، السيليكون و البيريليوم :

إن إضافة مستعلقات معدنية إلى السائل تشتمل على صعوبة في الحصول على مستعلق متجانس وكبديل تم اقتراح استخدام المركبات الفلزية العضوية alloid و organomet أو الهيدريد (مركب من الهيدروجين وعنصر آخر) وقد تكون هذه المركبات اتحاداً واجتماعاً للهيدروجين مع البورون ، البورون مع الهيدروجين والنيتروجين ، السيليكون مع الهيدروجين ، السيليكون مع الهيدروجين والنيتروجين والتي تكون جميعها ماصة للحرارة بشكل مسيطر أو عندما يكون ناشراً للحرارة وبشكل طفيف .

يقدم Fedosyev و Sinyaryev الميزات التالية لمجموعة مركبات تمثل المركبات المذكورة أعلاه (الجدول 71) .

TABLE 71

Compound		Melting point °C	Boiling point °C	Heat of formation $-\Delta H_f$ kcal/mole	Specific gravity
Name	Formula				
Pentaborane	B_5H_9	50*	60*	0*	0.64*
Diborane amine	B_2H_7N	−66	76	−10*	0.70*
Trisilane	Si_3H_8	−117	53	−20*	0.88*
Trisilicyl amine	$(SiH_3)_3N$	−106	52	−10*	0.895
Beryllium ethyl	$Be(C_2H_5)_2$	12	200*	−35*	0.60*

ومن الجدير ملاحظته أن هيدريد البورون boranes يتفاعل مع الماء بطريقة يتصرف فيها الأخير كمادة مؤكسدة مثل :

$$B_4H_{10} + 12H_2O \rightarrow 4H_3\,BO_3 + 11H_2$$

المركبات الفلزية العضوية

لقد جرت محاولات كثيرة حول إضافة مركبات عضوية فلزية مثل إيثيل الليثيوم ، ثلاثي ميثيل الألمنيوم أو ثلاثي الايثيل . . .الخ إلى الوقود . وهذه المركبات تشتعل عند التماس مع أكسجين الهواء أو مع عوامل أكسدة – مكونات أو propergols ، وبالتالي فهي تعتبر مكونات قيّمة لـ hypergols . وفي نفس الوقت ، تحرر كمية كبيرة من الحرارة عند الاحتراق وبهذا يمكن استخدامها من أجل زيادة الطاقة والقدرة المنبعثة عند احتراق propergols .

الفلور ومشتقاته :

ومؤخراً ، كان استخدام الفلور كمادة مؤكسدة قابلاً للتنفيذ فمثلاً ، تفاعل الفلور مع الهيدرازين يعطي دفعاً نوعياً نظرياً كبيراً (I_S) يصل إلى 298 ثانية.

يعطي الفلور مع الهيدروجين I_S` = 352 ثانية ، بينما يكون للأكسجين مع الهيدروجين قيمة أدنى إلى حد ما وتصل إلى 342 ثانية . ويجب الأخذ بعين الاعتبار أن استخدام الفلور السائل له مساوئ ملحوظة وتبلغ درجة غليانه – 187 ْم ولمنع الصدأ ، تستخدم أوعية خاصة من خلائط النيكل المحاطة بغلاف مملوء بالنيتروجين السائل (تكون درجة الغليان – 199.5 ْم) .

وباستعمال الهيدروجين السائل كمادة قابلة للاشتعال ، يخلق كذلك صعوبات ومشاكل استثنائية وذلك بسبب درجة غليانه المنخفضة وبشكل زائد (– 253 ْم)

وبالإضافة إلى الفلور نفسه ، يُوصى باستخدام مركبات الفلور . إن ثلاثي فلور الكلورين $Cl\ F_3$ بدرجة غليان 12 ْم وكثافة 1.77 غ / سم^3 وهو الأكثر

استخداماً في الوقود الدفعي النفثي للصواريخ . يبلغ وزنه النوعي 1.85 وحرارة تشكله ΔH_f − = 41.0 كيلو كالوري / مول . ويستحصل عليه بواسطة تأثير الفلور على الكلور في جو النيتروجين وعند الدرجة 280 ْم وفي مفاعل من النحاس أو النيكل . وخلال الحرب العالمية الثانية ، طور الألمان طريقة إنتاج ثلاثي فلور الكلورين كمادة حارقة . وهناك مركب فلوري آخر هو ثلاثي فلورا النيتروجين والذي يعتبر نظرياً ذو أهمية إلا أنه من الصعب تحضيره وتصنيعه. كذلك يلفت الانتباه أكسيد الفلور وهو غاز قابل للتميّع عند الدرجة − 144.8 ْم وماصة للحرارة بشكل ضعيف . تبلغ درجة حرارة تشكله ΔH_f − = .9.2 كيلو كالوري / مول .

ولا يزال هناك مركب هام وهو Per chloryl Fluoride ($ClO_3.F$) الذي يتميز باستقراره العالي ، فهو لا يسبب صدأ للمواد الشائعة الاستخدام ويتفاعل بشكل عنيف مع المركبات العضوية القابلة للأكسدة . كما أنه يتفاعل مع الهيدرازين . وفي الصواريخ يعطي مثل هذا المزيج دفعاً نوعياً يقدر بـ I_S = 270 . وحسب رأي Engelbrecht و Atzwanger و Jarry فإن الخواص الفيزيائية لـ Per chloryl Fluoride هي حسب التالي :

درجة الانصهار − 146 ْم (− 146 ∓ 2 ْ م) .

درجة الغليان 47.5 ∓ 0.5 ْم (− 46.8 ْم) .

$$\text{Log } 10\, P\,(\text{mm}) = 18.90112 - 1443.467 / T$$
$$- 4.019566 \text{ Log}_{10} T \text{ (at} - 120 \text{ to} - 40^\circ\text{c)} .$$
$$\text{Log } P\,(\text{atm}) = 4.46862 - 1010.81 / T .$$
$$\text{at } (- 40 \text{ to } + 95.15^\circ \text{C})$$

حرارة التبخر 4.6 كيلو كالوري / مول .

كثافة السائل $2.266 - 1.603\times 10^{-3} T - 4.080\times 10^{-6} T^2$ /غ/ مل T

درجة الحرارة الحرجة 95.13 ْم .

الضغط الحرج atm 53.0 .

الكثافة الحرجة 0.637 غ / سم^3 .

حرارة التشكل عند الدرجة 25 ْم – ْ ΔH_f = 5.12 ∓ 0.68 كيلو كالوري / مول .

الحرارة النوعية للسائل :

عند الدرجة – 40 ْم 0.229 كيلو كالوري /غ مْ .

عند الدرجة – 10 ْم 0.244 كيلو كالوري /غ مْ .

عند الدرجة + 50 ْم 0.290 كيلو كالوري /غ مْ .

$\frac{Sv}{Sv}$ عند الدرجة 24 ْم 1.12 .

الخلطات مع حمض بيركلوريك :

يُوصى كذلك باستخدام حمض بيركلوريك ($HCl\,O_4$) كنادة مؤكسدة لوقود الصواريخ . إن الحمض اللامائي مادة سائلة وبوزن نوعي عند الدرجة 20 ْم يبلغ 1.767 وبدرجة تجمد 112 ْم وهو يتفكك عندما يسخن إلى الدرجة 9 ْم . ويمكن تقطيره تحت ضغط منخفض (عند الدرجة 16 ْم وتحت ضغط 18 ملم Hg وعند الدرجة 30 ْم تحت ضغط 50 ملم زئبقي) . يشكل حمض بيركلوريك هيدرات بسهولة

$HCl\,O_4 . H_2O$ **وبدرجة انصهار 50 ْم ومحتوى من** $HCl\,O_4$ **يبلغ 84.8 ٪ وبوزن نوعي عند الدرجة 20 ْم يبلغ 1.7756 .**

$HClO_4.H_2O$ (بدرجة انصهار17.8 ْم ومحتوى من $HCl\,O_4$ **يبلغ 73.6 ٪)**

$2HClO_4.5H_2O$ **(بدرجة انصهار29.8 ْم ومحتوى من $HClO_4$ يبلغ69.1 ٪)**

هيدرات α **و** β : ($HClO_4.3H_2O$) **بدرجة انصهار –37 و – 43.2 ْم وبمحتوى** $HCl\,O_4$ **يبلغ 65.0 ٪) .**

$2HClO_4.7H_2O$ **(بدرجة انصهار –41.4 ْم ومحتوى من** $HCl\,O_4$ **يبلغ 61.5 ٪)**

إن هيدرات حمض بيركلورات (حتى الدنيا منها) ليست ملائمة كوقود للصواريخ , وتبلغ درجة حرارة تشكل حمض بيركلوريك $\Delta \mathring{H}_F$ – حوالي 11.1 كيلو كالوري / مول . ويستمر التفكك الكامل مع انبعاث الحرارة :

$$HClO_4 \rightarrow \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}Cl_2 + 1.75O_2 + 15.7\,Kcal$$

تنبعث كمية 158 كيلو كالوري من 1 كغ والذي لا يكون كافياً لجعل المادة انفجارية ، إلا أن إضافة 3 ٪ من المادة العضوية إلى حمض بيركلوريك يعطي مزيجاً انفجارياً . وهناك بعض المواد العضوية مثل (الأمينات المركبات غير المشبعة ، السيللوز والخشب والمطاط) والتي تشتعل عند التماس مع حمض بيركلوريك .

وقد قام Elliot و Brown بدراسات شاملة وواسعة عن قابلية الاحتراق لخلطات من حمض بيركلوريك مع مواد قابلة للتأكسد . إن معظم الخلطات التي تتألف من 60 ٪ من حمض بيركلوريك عندما تشتعل في فراغ محصور فإنها تحترق ومن ثم تنفجر . والخلطات المؤلفة من 70 ٪ من حمض بيركلوريك والبعض منها المؤلفة من 60 ٪ من حمض بيركلوريك يمكن أن تشتعل بواسطة الارتطام . ويتم تحريض الانفجار تحت تأثير المفجر رقم –6 على الخلطات المكونة من 60 ٪ من حمض بيركلوريك وقد بلغ معدل الانفجار 3000 م/ثانية.

إن التعرض لإشعاع أشعة الشمس لا يبدو وأنه يؤثر على الخلطات المكونة من 40 – 60 ٪ من حمض بيركلوريك وقد قام Jacquet و Médard و Sartorius بدراسة تفصيلية للخواص الانفجارية للمجموعة المكونة من ثلاثة مكونات وهي حمض بيركلوريك ، بلا ماء حمض الخل وحمض الخل وقد استخدمت هذه المحاليل في الحمامات التي تعمل بالصقل الكهربائي إلا أن Merchant لفت الانتباه إلى الخواص الانفجارية لمثل هذه الخلطات . وفي

الواقع عدداً من الانفجارات ذات الخلطات الالكتروليته وقد كان الانفجار الذي حدث في لوس أنجلوس (معمل O’connor) في عام 1947 خطيراً وكارثياً .

وقد انفجرت 200 كالون من المحلول المؤلف من 75 ٪ حجماً من 72 ٪ من حمض بيركلوريك و 25 ٪ حجماً من بلا ماء حمض الخل . وقد قتل 17 رجلاً وجرح 150 رجلاً . وبواسطة المقاييس الخاصة بقياس الحرارة ، وجد بأن حرارة خلط حمض بيركلوريك المائي (69 ٪) مع بلا ماء حمض الخل في حمض الخل الجليدي هي 20.6 ∓ 1.8 كيلو كالوري / مول . وهذا هو الاختلاف بين حرارة تميؤ بلا ماء حمض الخل (34.8 كيلو كالوري / مول) و 69 ٪ من حمض بيركلوريك (16.4 كيلو كالوري / مول) .

$$2.5(CH_3)2O + HClO_4.2.5H_2O \rightarrow 5CH_3COOH + HClO_4 + 18.5 \text{ K cal / mole}$$

إن القدرة الانفجارية العالية سوف تنطبق على المزيج النقي المكون من 66 ٪ حجماً من 72 ٪ من حمض بيركلوريك و 34 ٪ حجماً من بلا ماء حمض الخل وقد تتفكك حسب الموازنة :

$$CH_3COOH + HClO_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + HCl$$

إن التأثير الحراري المحسوب في هذا التفاعل (1250 كيلو كالوري / كغ) سوف يقع بين التفكك الانفجاري لنيترو جيليسرين وقطن البارود , ودرجة الحرارة المحسوبة سوف تكون 2500 ْم .

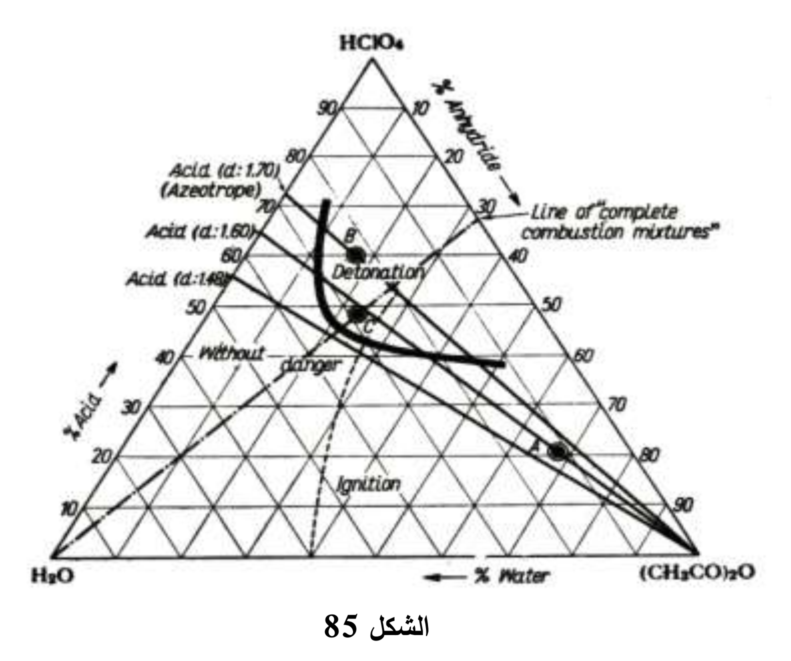
درس Jacquet و Médard و Sartorius عملية خلط 62.7 ٪ من حمض بيركلوريك (بكثافة 11.59) مع 100 ٪ من بلا ماء حمض الخل ، وقد وجدوا أنه لا يحدث أي انفجار عندما يستخدم ويطبق المزج العنيف والشديد وقد كان هذا مستقلاً عن منهج الخلط ، إلا أنه تم اقتراح إضافة الحمض إلى بلا ماء حمض الخل ليكون بذلك الإجراء الأقل خطورة .

إن المزيج النقي التركيب المذكور أعلاه وجد بأنه أكثر حساسية للتفجير . وقد ينفجر بواسطة كبسولة تفجير ضعيفة يبلغ مقدارها 0.6 غ من فلمينات الزئبق . وقد كان معدل الانفجار أو بدقة أكبر التفجير متغيراً (وهذا يكون مطابقاً ومماثلاً للمتفجرات السائلة) فهو يتراوح ما بين 1300 – 200 م / ثا . وقد وجد بأن التمدد في الكتلة الرصاصية يبلغ 85 (في حمض البكريك يبلغ = 100) وهو نفس قيمة تمدد الكتلة الرصاصية في ثاني نيترو البنزين .

إن الاستعداد للانفجار ينخفض مع زيادة محتوى بلا ماء حمض الخل , والخلطات الحاوية على أقل من 57 ٪ حجماً من حمض بيركلوريك (62.7 ٪) لا يمكن تفجيرها . كذلك تم فحص ودراسة الحساسية للارتطام ، وقد استحصل على 50 ٪ من الانفجارات عندما سقط 1 كغ من ارتفاع 1.40 م .

إن اشتعال المزيج بواسطة السلك الساخن الأحمر أو باللهب كان أمراً صعباً. أما الخلطات الغنية بلا ماء حمض الخل فإنه يمكن اشتعالها في درجة الغليان ، وبزيادة محتوى حمض بيركلوريك يصبح الاشتعال أكثر صعوبة ولا يمتد من المزيج النقي التركيب (المتكافئ) .

إن المحاليل المستخدمة من أجل صقل المعدن (انظر أدناه) تشتعل بواسطة رسم الجدول البياني المثلثي الشكل (الشكل 85) . وتمكن ملاحظة الخليط النقي التركيب بواسطة النقطة (c) والمزيج الذي سبب الحادث في لوس أنجلوس يعين بالنقطة (B) . وفي منطقة الاشتعال ولكن خارج نطاق الانفجار تستخدم معظم التراكيب من أجل الحمامات الخاصة بصقل الكهربائي (الإلكتروليتي) .



الشكل 85

تتوافق النقطة (A) مع المزيج الذي يتفاعل فيه الماء المقدم بواسطة 64 ٪ من الحمض بيركلوريك مع بلا ماء حمض الخل ليشكل حمض الخل .

إن معالجة وتخزين حمض بيركلوريك يجب أن يتم التعامل معه بحذر وحرص وعناية . ومن المعروف جيداً أن حمض بيركلوريك المائي يجب ألا يسمح بالتماس مع المواد العضوية القابلة للأكسدة مثل : الكحولات ، الخشب ، القطن ، الورق ، الفلين و البلاستيك وإلا فإن الاشتعال أو الانفجار سوف يحدث . إن حمض بيركلوريك المائي يكون عرضة للتفكك الانفجاري حتى عندما يكون خالياً من المواد العضوية ، وعند التخزين يصبح بالتدريج ملوناً وذلك بسبب تشكل منتجات التفكك حتى في الظلام وفي هذه الحالة قد ينفجر بشكل عفوي وآني . لذلك فإن الحمض المائي الذي أصبح ملوناً بلون كهرماني (أو أغمق) يجب أن يخفف بالماء مباشرة ومن ثم يُطرح . كذلك فإن حمض بيركلوريك مع المعادن أي أن التأثير المحرّض يتم تسجيله في جزيئات الفولاذ لتخفيف درجة حرارة انفجار خلطات بخار حمض بيركلوريك والهيدروجين .

تفاعلات الذرات الحرة أو الجذور :

وهناك مدخلاً آخر لمشكلة زيادة طاقة وقدرة وقود الصواريخ وتتألف من البحث عن إمكانيات للتشغيل بمادة قابلة للاشتعال (مثل الهيدروجين) ومادة قابلة للأكسدة (مثل الأكسجين) على شكل الذرات (H ، O) وليس جزيئات (O_2, H_2) في لحظة الاحتراق بينما يعطي تفاعل الذرات تأثيراً حرارياً أعظم من تفاعلات الجزيئات . وهذه المحاولات ليست بذي أهمية في الوقت الحاضر وذلك لأن طرق إنتاج الذرات الحرة المركزة بشكل كافي والقابلة للخزن ليست مصروفة حتى اليوم .

اعتبارات عامة :

في دراسات كل من Latham و Bowersock و Bailey و Woode تم تسجيل النبضات النوعية للعديد من الخلطات المستخدمة حالياً وهي موجودة في الجدول (72) . وتوضح الدراسات الحديثة أهمية الخلطات من ثاني فلورا الأكسجين كمادة مؤكسدة . ويمكن لهذه المادة أن تعطي I_S كقيمة عالية تصل إلى 400 ثانية وذلك عندما يخلط مع الأكسجين .

إن المزيج المؤلف من ثاني فلور الأكسجين وثاني ميثيل هيدرازين غير المتماثل له نبض (دفع) نوعي نظري يصل إلى 330 ثانية . كذلك يمكن التوصل لإنتاج عالي بفلور بيركلوريل ورباعي فلورو هيدرازين كمادة مؤكسدة .

وعند اختيار مكونات الوقود ، يجب أن تدعم كل محاولة بخليط وضمن شروط مثلى . والشروط المثلى يستحصل عليها بواسطة :

(1) درجة الحرارة العالية للتفاعل .

(2) أدنى وزن جزيئي .

(3) أدنى نسبة $\frac{Sp}{Sv}$.

TABLE 72

Constituents		Oxidant: combustible ratio	Specific gravity	Specific impulse sec	Remarks
Oxidant	Combustible				
100% nitric acid	Turpentine	4.4	–	221	
Fuming nitric acid (FNA)	Ethanol	2.5	–	219	
FNA	Aniline	3.0	–	221	
FNA	Ammonia	2.2	–	225	
FNA	JP-4	–	–	225	
99% hydrogen peroxide	Ethanol	4.0	–	230	
99% hydrogen peroxide	JP-4	6.5	–	233	
99% hydrogen peroxide	Hydrazine	–	–	245	Fuels most commonly used
Liquid oxygen (LOX)	Ethanol	1.5	0.97	242	
LOX	JP-4	2.2	1.02	248	
LOX	Turpentine	2.2	–	249	
LOX	Ammonia	1.3	–	250	
Hydrogen peroxide	Nitromethane	–	–	227	
N_2O_4	Hydrazine	–	–	249	
N_2O_4	Hydrogen	11.5	0.565	279	
FNA	Hydrogen	12.6	0.60	298	
LOX	Hydrogen	2.9	0.23	345	
70% LOX, 30% ozone	JP-4	2.3	–	253	
100% ozone	JP-4	1.9	–	266	
100% ozone	Ammonia	1.13	–	267	
100% ozone	Hydrazine	0.63	–	277	
Fluorine	JP-4	2.6	–	265	
Fluorine	Ammonia	2.6	–	288	So-called "Zip-fuels" (high energy fuels in the U.S.A.)
Fluorine	Diborane (B_2H_6)	5.0	–	291	
Fluorine	Methanol	2.37	–	296	
Fluorine	Hydrazine	1.98	–	298	
Fluorine	Hydrogen	4.5	–	352	
Fluorine	Hydrogen	9.4	0.46	371	
100% ozone	Hydrogen	3.2	–	369	
100% ozone	Hydrogen	2.65	0.23	373	

ويقدم Tormey الأمثلة الثلاثة التالية للخلطات التي تعطي الشروط المثلى :

(1) الخليط الذي يعطي أعلى درجة حرارة :

(سيانوجين + الأوزون) $C_2N_2+O_3$

درجة حرارة اللهب 5240 ْم

I_S = 270

(2) الخليط الذي يعطي أدنى وزن جزيئي :

(فلور + هيدروجين) H_2+F_2

الوزن الجزيئي 8.9

$373 = I_S$

(3) الخليط الذي يعطي أدنى نسبة $\frac{Sp}{Sv}$:

بترول + H_2O_2

$1.20 = \frac{Sp}{Sv}$

$248 = I_S$

وبتفاعل الجذور الحرة أو الذرات قد يستحصل على ضخامة أعلى من الدفع النوعي .

TABLE 73
REACTIONS OF HYDROGEN WITH FREE RADICALS

Reagents		Molar ratio H_2/R	Specific impulse sec
Hydrogen	Radical R		
H_2	NH	2.8	410
H_2	BH	2.2	420
H_2	CH	5.0	492
H_2	H	0.5	1040
H	H	–	1280

كذلك يتم الحصول على أعلى في النبض النوعي نظرياً باستخدام تفاعلات غير كيماوية مثل الأيونات ، الإلكترونات والتي تصل في حقل كهربائي إلى سرعة قريبة من سرعة الضوء . وهناك طريقة أخرى تعتمد على استخدام تدفق الفوتون مع سرعة الضوء . ويقدم العالم Warren الأرقام التالية (الجدول 74).

إن معظم أنظمة الدفع (الدسر) الواردة في الجدول 73 و 74 هي مجرد اقتراحات مستقبلية أو قيد التطوير . والبعض منها يستلزم وجود مواد كيماوية والتي

يتم إنتاجها فقط في المختبر . والأخرى سوف تستلزم مواد كيماوية التي تكون ميزاتها وطرق تحضيرها وإنتاجها غير معروفة بشكل كامل . ولهذا السبب فإن عدداً قليلاً من التراكيب السائلة هو قيد الاستخدام ، وهي تصنف إلى سوائل قابلة للخزن وسوائل منتجة انخفاضاً في درجة الحرارة .

TABLE 74

Fuel	Specific impulse (sec) max
Chemical	400
Free atoms and radicals	1200
Ions and electrons (from a nuclear reactor)	10^6
Photons (from solar radiation)	10^{10}

السوائل القابلة للخزن :

تبقى هذه المواد في حالة سائلة ضمن شروط تشغيلية عادية ومحيطة (والتي تشتمل على درجة الحرارة المعتدلة ، الضغط الجوي) يجب كذلك الأخذ بعين الاعتبار الأمان والسلامة في التخزين والمعالجة . إن الوقود الدفعي السائل القابل للخزن يجب ألا يكون له ضغطاً بخاراً عالياً بشكل مفرط .

في درجة الحرارة المحيطة ، يستخدم الوقود الدفعي القابل للخزن رباعي أكسيد ثاني النيتروجين كمادة مؤكسدة ونسبته 50 / 50 من خليط مكون من هيدرازين – ثاني ميثيل هيدرازين غير المتماثل (UDMH) كوقود . إن رباعي أكسيد النيتروجين و UDMH هو مزيج وقود دفعي قابل للخزن وقيد الاستعمال .

السوائل المنتجة انخفاضاً في درجة الحرارة :

إن هذه السوائل تتطلب عدداً من التسهيلات الإضافية مثل وحدة التحويل إلى سائل . إن أكثر الوقود الدفعي المنتج لانخفاض درجة الحرارة والأكثر شيوعاً

والمستخدمة حالياً هو الأكسجين السائل RP1 – (بترول الصواريخ ، رقم 1) (Kerosene – Cut – hydrocarbon Fuell) . إن السائل : الهيدروجين – الأكسجين يقدم تدريجياً .

وقد تنبأ Dole و Margolis أن الوقود الدفعي للصواريخ قيد الاستخدام بعد عام 1961 سوف يشتمل على :

– القابل للخزن : فلور بيركلوريل وهيدرازين (I_S = 268) .

– المنتج لانخفاض في درجة الحرارة : الفلور السائل وهيدرازين (I_S = 316) أو الأكسجين السائل والهيدروجين السائل (I_S = 364) .

الفصل الثالث

المسحوق الأسود أو البارود

مقدمة تاريخية :

إن أول المتفجرات الحديثة هو المسحوق الأسود والذي كان يدعى سابقاً بالبارود وهو عبارة عن خليط من نترات البوتاسيوم والكبريت والفحم النباتي أو الحيواني . إن أصل المسحوق الأسود ما يزال غامضاً وتعود التواريخ لفترات زمنية بعيدة ، وحسب عدد من الدراسات التاريخية ، وخاصة تلك التي قدمها Romocki ، فإن المسحوق الأسود قد اخترعه الصينيون قبل الميلاد بعدة قرون . وقد انتقل سر تحضيره من آسيا الوسطى إلى أوربا بواسطة العرب وذلك في منتصف القرن الثالث عشر .

إن الخلطات القابلة للاشتعال الحاوية على نترات البوتاسيوم مثل النار الإغريقية المشهورة والتي استعملت ضد الأسطول العربي المحاصر للقسطنطينية في عام 668 ، وكانت مشهورة ومعروفة في ذلك الوقت ، إن سر تحضير النار الإغريقية يُعتقد أنه جاء إلى العاصمة البيزنطية من قبل Kallinikos وهو مهندس إغريقي من مدينة Heliopolis السورية . وقد دمر الأسطول العربي مرتين بهذه النار في عام 716 و 718 . لم يكشف سر النار الإغريقية إلا أنه يعتقد أنها كانت مزيجاً حاوياً على مكونات من المسحوق الأسود مثل نترات البوتاسيوم والكبريت المخلوط بالزفت وهذا ما أوضحته لنا المخطوطات التي وجدت والتي تعود للعصور الوسطى . ومن الواضح أن هذا الخليط لم يكن المسحوق الأسود بل مزيجاً قريباً منه . وقد كان هناك إمكانية لاستخدام الأسلحة النارية من أجل قذف القذائف الحارقة بطلقة وقود دفعي ، وذلك لأنه ما من شك في أن المنجنيقات قد استخدمت من أجل قذف النار الإغريقية . وبالمثل ، فإنه في وصف الحصار الذي فرضه العرب على مدينة Niebla في إسبانيا (1257

) ، جاء ذكر القذائف التي استخدمها العرب المسلمون والتي تترك وميضاً وهديراً . وعلى الأغلب كانت هذه القذائف مشحونة بمزيج مشابه للمسحوق الأسود . وفي معركة Legnica (1241) استخدم التتار سلاحاً آخراً أو ما يسمى بنار التنين الصينية ويحتمل أن يكون هذا النمط مشابهاً لنمط القذف بالصواريخ .

وفي كتاب يعود لـ Marcus Graecus (Liber ignium) والمترجم من أصول عربية والمطبوع عام 1300 ، كان هناك وصفاً كاملاً لتركيب المزيج القابل للاشتعال والذي يسمى (بالنار الطائرة) (ignis Volatilis) :

1 جزء من الراتنج .

1 جزء من الكبريت .

2 جزء من نترات البوتاسيوم .

كان المزيج يعجن مع زيت الكتان ويحمّل في قطع من الخشب المجوف وتؤلف هذه المواد مع بعضها قذيفة حارقة .

إن الوصف لتركيب ومبادئ تصنيع المسحوق الأسود قد ظهرت في أعمال وكتابات عالمين كبيرين عاشا في العصور الوسطى وهما Albertus Mghus (القديس ألبرت العظيم) وهو من الدومينكان ولد في Bavarian Swabia حوالي عام 1200 ، وروجر بيكون والذي ولد حوالي عام 1214 في Ilchrster في Somerset في إنكلترا . وقد أعطى Albertus Mghus وصفاً للمسحوق الأسود في مخطوطته " DeMirabilibus Mundi " وكذلك فعل روجر بيكون الذي وصف المسحوق الأسود في مخطوطته " De Secretis " و " Opus Tertium " وذكر أن تركيبه حسب التالي :

41 جزء من نترات البوتاسيوم .

29.5 جزء من الفحم النباتي أو الحيواني .

29.5 جزء من الكبريت .

ولم يتطور تصنيع واستخدام المسحوق الأسود بشكل حقيقي حتى تم اكتشاف الأسلحة النارية . وهذا الاختراع لا يمكن عزوه على وجه اليقين لأي شخص معين ، إلا أن الدراسات التاريخية الحديثة أوضحت أن لا يوجد أساس على الاعتقاد بأن المخترع كان Berthold Schwarz . والمخطوطات العربية القديمة التي ترجع لعام 1320 (مثل المخطوطة الموجودة في متحف لينغراد الآسيوي والتي تعود لشمس الدين محمد) ، تظهر الأنابيب المستخدمة لقذف الكرات بواسطة قذيفة من المسحوق .

من المعروف أن جمهورية البندقية في عام 1326 أمرت باستخدام الأسلحة النارية , وفي عام 1331 استخدمت المدافع من قبل Moors خلال حصار Alicante في إسبانيا . وقد استخدمت المدافع على مجال واسع في كل من إنكلترا وفرنسا في أثناء معركة Crécy في عام 1346 .

وفي بولندا جاء ذكر لأول استخدام للمسحوق والأسلحة النارية في تمثال Wiślica في عام 1347 وبعد ذلك ورد ذكره في وصف لمعركة Grunwald في 1410 وذلك عندما استخدم البولنديون ما يزيد عن 60 بندقية . وفي روسيا ظهر المسحوق والأسلحة النارية خلال فترة حكم Duke Dgmitrof Don في أواخر القرن الرابع عشر . وقد كان أول إشارة إليه في عام 1382 – 1389 . وعلى كل فإن أول مطاحن السحق كانت في أوربا في Augsburg (1340) ، Spandau (1344) و Legnicia (1348) .

وقد كان تركيب المسحوق المستخدم في القرن الرابع عشر حسب التالي :

67 جزء من نترات البوتاس .

19.5 جزء من الفحم النباتي أو الحيواني .

16.5 جزء من الكبريت .

وهناك دراسة مفصلة عن تاريخ النار الإغريقية والمسحوق الأسود قدمها Partingto في كتاب يحوي على عدد من الشواهد مقتبسة من المصادر الرئيسية

. وقد استخدم المسحوق الأسود كذلك كمادة متفجرة عالية وحسب رأي Kochmyerzhevskii فقد استخدم المسحوق الأسود لأول مرة في الهندسة المدنية ما بين عامي 1548 و 1572 من أجل تنظيف وتجريف قاع نهر Niemen . وفي عام 1627 استخدم Kacper Weindl في هنغاريا المسحوق الأسود في المناجم من أجل كشف الفحم القاسي .

وقد كان أول إشارة مطبوعة حول استخدام المسحوق الأسود في المناجم كانت الدراسة التي قدمها Sir.R.Moray في 1665 إلى Royal Socity في لندن ، وقد أشار إلى الطريقة المتبعة في كسر الصخور بسرعة وسهولة وحسب نفس الدراسة فقد اخترع هذه الطريقة du son في فرنسا . ويؤكد J.Taylor أنه في عام 1696 استخدم المسحوق الأسود لتوسيع الطريق في سويسرا . ومنذ ذلك الوقت ، أصبح استخدام المتفجرات من أجل أغراض هندسية مثل المناجم ، بناء الطرق ، بناء الجسور والسدود ، تحسين الأراضي ... الخ أمراً شائعاً ومعروفاً . وحسب رأي Gorst فإن المسحوق الأسود يستخدم الآن من أجل الأغراض التالية :

(1) كحشوة لـ time-trains في الصمامات الزمنية .

(2) في تصنيع وتحضير القذائف sharpnel من أجل إشعال القذيفة التي تقذف بالكرات .

(3) كشحنة تفجيرية في القذائف الحارقة والنجومية .

(4) في تصنيع الكرات الموقوتة وأجهزة التقوية .

(5) في تصنيع الكرات المسحوقة من أجل المتفجرات .

(6) في تصنيع المفجرات من أجل شحنات الاشتعال ذات المسحوق عديم الدخان ولخلطات الصواريخ النارية .

(7) في صنع صمامات الأمان والتي تتألف فيها الجوف من المسحوق الأسود .

بالإضافة إلى ذلك ، فإن المسحوق الأسود يستخدم على الرغم من انخفاض استعماله عملياً في طلقات الألعاب الرياضية ، في منجم الفحم ذو الحفرة المكشوفة ومن أجل التفجير في المناجم حيث لا يوجد ميثان . وقد اقترح D.A.avies استخدام شحنات انفجارية من أجل صنع السكك الحديدية .

إن الشحنات المؤلفة من 15 غ من المسحوق الأسود + 1.5 من يود الفضة المتحررة بهذا الشكل تعمل عمل النواة التي يتجمع عليها بخار الماء في غيمة ماطرة ليسقط فيما بعد على شكل قطرات ممطرة .

يستحصل على المسحوق الأسود الحاوي على يود الفضة بواسطة إشباع المسحوق الأسود بمحلول الأسيتون من يود الفضة البوتاسيومي وتجفيفه بعد ذلك ، ويحضر المحلول المطلوب بإذابة 15 غ من يود البوتاسيوم و 50 غ من يود الفضة في 200 غ من الأسيتون . وفي هذا الاختبار ، يصب الكحول على كومة صغيرة من المسحوق الأسود أو (مسحوق الاختبار) واستخدام ضوء معين من أجل حرق الكومة ، فإذا احترق المزيج مترافقاً مع انفجار ، معنى ذلك أنه في مرحلة تجاوز الاختبار الاستدلالي (الكشف عن قوة الكحول العيارية) ، أما إن لم يحترق أو أنه يحترق بصعوبة فإن الكحول في مرحلة دون الاختبار الاستدلالي . وإن احترق المزيج مصاحباً بانفجار طفيف فإنه يكون ضمن حدود الاختبار أي أنه يحتوي على 49 ٪ من الكحول وزناً .

تركيب المسحوق الأسود :

إن المسحوق الأسود المستخدم اليوم وبشكل شائع مؤلف من :

نترات البوتاسيوم	75 ٪
الفحم النباتي أو الحيواني	15 ٪
الكبريت	10 ٪

الفحم النباتي أو الحيواني :

يشتمل الفحم النباتي أو الحيواني على مكون ذو ميزات مختلفة ، لكنها ليست ميزات كيماوية نوعية . وقد لفت هذا انتباه Violette في عام 1848 الذي حضر نماذج مختلفة من الفحم النباتي في معوجة وذلك باستخدام درجات حرارة مختلفة للكربنة (الجدول 75) .

TABLE 75

EFFECT OF THE TEMPERATURE OF CARBONIZATION ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF CHARCOAL

Temperature of carbonization °C	Colour of charcoal	Yield %	Composition of charcoal (%)		
			C	H	O+N
280–300	brown	34	73.2	4.3	21.9
350–400	black	28–31	77–81		
1000	black	18	82.0	2.3	14.1
1250	black	18	88.1	1.4	9.3

وقد وجد Violette أن درجة حرارة الكربنة للخشب تكون متصلة مباشرة بدرجة حرارة الاشتعال للفحم النباتي أو الحيواني المستخدم (الجدول 76) .

TABLE 76

THE RELATION BETWEEN THE IGNITION TEMPERATURE OF CHARCOAL AND THE CARBONIZATION TEMPERATURE OF WOOD

Temperature of carbonization °C	Ignition temperature of charcoal °C
260–280	340–360
290–350	360–370
432	*ca.* 400
1000–1500	600–800

إن درجة حرارة الاشتعال للكحول تؤثر وبشكل ملحوظ على درجة حرارة الاشتعال للمسحوق الأسود الحاوي على " الكاكاو " ، فحم نباتي أو حيواني ملوّن بلون بني أو أحمر غالباً ما يشتعل بسهولة ، بينما تكون حرارة احتراق الفحم النباتي الأسود والمكربن بقوة ، أعلى من حرارة احتراق المادة الملونة بلون بني .

وهكذا فإن قوة المسحوق الحاوي على الفحم النباتي الأسود تكون أعظم . إن الفحم النباتي (الأسود) المكربن بقوة يكون أقل استرطاباً وبالتالي فإن المسحوق المحضر منه يكون كذلك أقل استرطابية .

إن درجة حرارة وسهولة اشتعال الفحم لا تتأثر فقط بطريقة الكربنة ، بل كذلك بنموذج ونوع الخشب المستخدم ، حيث يعطي الخشب الخفيف المسامي فحماً قابلاً للاشتعال بسهولة ، وفي الوقت الحاضر قام T.urbański و Tesiorowski بفحص تأثير نموذج ونوع الفحم على احتراق المسحوق وكذلك فعل Black Wood و Bowden . وقد كُرس الكثير من البحث والدراسة للبنية الكيماوية للفحم النباتي وقد كانت مهمته بمقارنة ميزاتها الكيماوية مع ميزات الفحم عند دراسة بنية المذكور أخيراً .

وفي عام 1869 في أثناء تصنيف أنواع الفحم المختلفة ، عالج M.Berthelot هذه الأنواع بعوامل مؤكسدة مثل حمض النتريك ، كلورات البوتاسيوم ... الخ وحصلوا على عدد من الحموض العضوية .

وفيما بعد قام Dickson و Easterfield بأكسدة الفحم النباتي أو الحيواني بحمض النتريك المدخن بوجود كلورات البوتاسيوم وحصلوا على حمض الماليتيك mellitic بمردود وقدره 20 ٪ وزناً . وأخيراً قام Dimroth و Kerkovius بتحقيق ملاحظة هامة ، فقد حولوا منتجات أكسدة الفحم النباتي و الحيواني بحمض النتريك إلى أملاح باريوم والتي بدورها تم تعريضها لعملية إزالة كربكسلة بواسطة التقطير بهيدروكسيد الباريوم . وفي النواتج كشفوا عن وجود البنزين والنفتالين والفلورين .

لقد كان وجود النفتالين والفلورين هو الدليل المباشر لوجود حلقات عطرية مكثفة في الفحم النباتي . وعند أكسدة الفحم النباتي بحمض النتريك بوجود سلفات البوتاسيوم الحامضية ، حصل كل من Meyer و Steiner على حمض Pyro mellitic .

إن وجود حمض Pyro mellitic يعتبر الدليل غير المباشر على وجود حلقات عطرية مكثفة في الفحم النباتي أو الحيواني والذي يشكل الجزء الأساسي للبنية الكيماوية للفحم النباتي أو الحيواني . إلا أن العديد من العلماء قد ناقشوا هذا الرأي. فقد قام Phillip بالعديد من الاختبارات والتجارب التي عالجوا فيها الفحم النباتي بحمض الكبريت عند الدرجة 300 ْم وحصلوا على حمض Pyro mellitic بمردود قدره 1 – 2 ٪ ، وفيما بعد زادوا هذا المردود بنسبة 6 – 7 ٪ وذلك بضبط التفاعل بوجود الزئبق ولا يعتبرون هذا كدليل على وجود حلقات عطرية مكثفة بقوة وذلك لأنهم حضروا حموض عطرية بولي كربوكسيليك بواسطة تسخين مثل هذه المركبات الأليفاتية كسيليلوز مع حمض الكبريت تحت شروط و ظروف مشابهة . إن مثل هذا الرأي قلما يكون مقنعاً وذلك لأن الحلقات العطرية قد تتشكل عند الكربنة ، في أثناء المعالجة مع حمض الكبريت .

وفي وقت لاحق ، عمل Juttner بشكل مكثف في موضوع أكسدة نماذج وأنواع متعددة من الفحم بما في ذلك الفحم النباتي أو الحيواني . وكذلك قام بفحص تأثير عوامل أكسدة متعددة مثل برمنجنات البوتاسيوم في وسط قلوي وحمض النتريك . عند أكسدة كهذه للفحم النباتي أو الحيواني والتي يستحصل عليها بواسطة كربنة السيليلوز في الدرجة 100 ْم حمض الماليتيك mellitic بمردود 25 ٪ .

وضمن شروط مشابهة يعطي الفلورين حمض mellitic . إن التجارب الموضحة أعلاه تشير إلى وجود حلقات عطرية مكثفة في الفحم النباتي أو الحيواني . تم البرهنة والكشف عن بنية الفحم النباتي بشكل محدد بواسطة التحليل السبكتروسكوبي تحت الأحمر الذي قام به T.urbanski ، هوفمان ، Ostrowski و Witanowski . وقد قام هؤلاء العلماء بفحص الطيف الامتصاصي تحت الأحمر لمنتجات التفكك الحراري للسيليلوز والخشب في درجات حرارة تتراوح ما بين 200 – 575 ْم . وقد أوضحوا أن تسخين السيليلوز

إلـى درجـة حـرارة تفـوق 300 ْم يشـتمل علـى تكسـر وتحطـم البنيـة الأليفاتيـة للسيليلوز والذي يستبدل بحلقات عطرية مكثفة . وهكذا فإن الرابطة 3300 سم-١ للمجموعة الكحولية (المربوطة بواسطة سلسلة رابطة الهيدروجين) تضعف مع الزيادة في درجة الحرارة وتختفي في درجة حرارة تزيد عن 370 ْم .

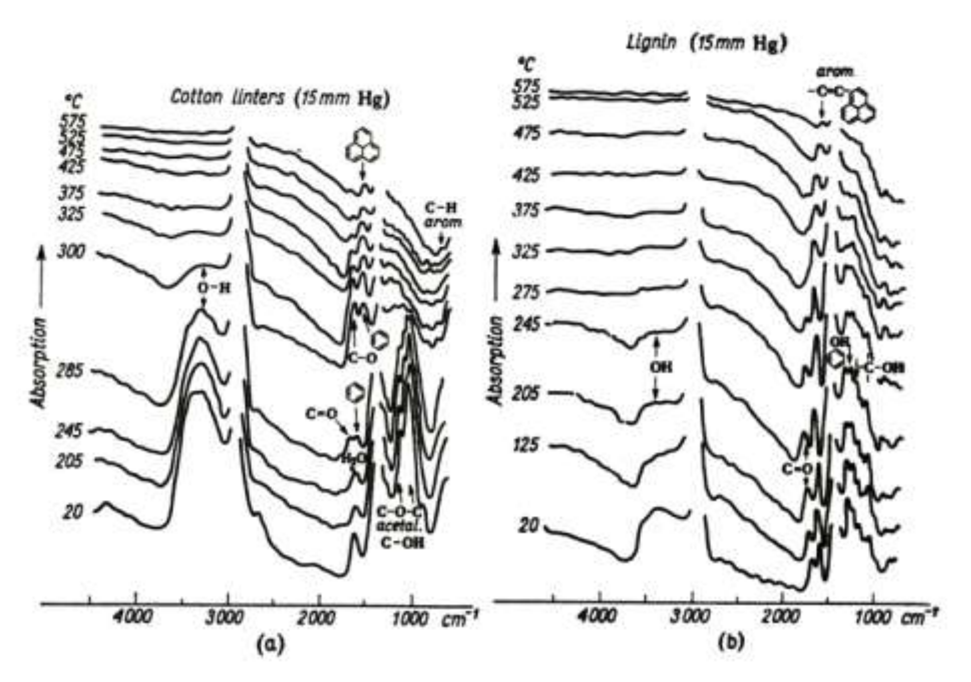
والرابطة 1640 سم-١ (المشتقة من الماء الموجود في السيليلوز) تضعف مع الزيـادة فـي درجـة الحـرارة وتختفـي فـي درجـات حـرارة تزيـد عـن 245 ْم . يظهـر السيليلوز وجود عدد من روابط الأسيتال acetal (1155 – 1105 و 1025 سم-١) والتي تختفي في العينات الاختبارية المسخنة إلى درجات حرارة أعلى من (370 ْم أو أعلى من ذلك) . وبشكل مماثل فإن الترابط المميز للرابطة O – C بين الكربون ومجموعة هيدروكسيل يضعف بالتفكك الحراري ويختفي في درجة حرارة تفوق 370 ْم .

وفـي عينـات الاختبـار المسـخنة إلـى مـا فـوق الدرجـة 300 ْم ، تظهـر هنالـك روابـط مميـزة للنظـام (التركيـب العطـري مثـل الرابطـة 1600 – 1570 سـم-١) لاهتـزازات حلقيـة عطريـة) . وفـوق الدرجـة 400 ْم تظهـر الـروابط عنـد الدرجـة 870 و800 سم-١ وهـذه الـروابط تميـز الاهتـزازات فـي H – C فـي الأنظمـة والتراكيب العطرية المكثفة .

إن التغيرات التي تحدث في السيليلوز عند التسخين في درجات حرارة مختلفة موضحة في الشكل 86 . حيث تشابه المنحنيات العليا من السيليلوز المكربن في درجـات حـرارة عاليـة (فـوق الدرجـة 500 ْم) تلـك الخاصـة بالأنثراسـيت أو الغرافيت .

إن الرسم البياني الذي يوضح تفكك اللجنين Lignin يكون مشابهاً ويختلف عن السيليلوز في أن التغير في درجة حرارة تصل إلى 350 ْم يكون أقل وضوحاً وذلك لأن Lignin نفسه يحتوي على حلقات عطرية في جزيئاته ، وفوق الدرجة 350 ْم تتلاشى الروابط المميزة للجزء الأليفاتي من جزيء Lignin أي أن تردد

مجموعات الكحول ومجموعات الفينول تبلغ 3300 – 3200 سم-١ ويبلغ تردد C – O للفينول 1265 سم-١ ، ويكون تردد C – O للكحول والإيثر 1140 ، 1075 و 1030سم-١وهناك أيضا ما يقارب الشكل العام للمنحنيات الخاصة بمعظم المواد المكربنة بقوة ، شكل المنحنيات المميزة للأنثراسيت والغرافيت .



الشكل 86

أنماط وأنواع المسحوق الأسود :

في الواقع هناك نوعان ونموذجان من المسحوق الأسود وذلك حسب استخدامها المقصود :

(I) من أجل ملئ الصمامات fUSES .

(II) من أجل تفجير القذائف .

وبالأخذ بعين الاعتبار التركيب الكيماوي ، يكون الاختلاف بين النموذجين غير ذي بال ويكمن بشكل رئيسي في معدلات الاحتراق المختلفة . وفي المساحيق

التي تعود للصنف الثاني يجب أن يكون معدل الاحتراق عالياً قدر الإمكان ، ويمكن تحقيق هذا بواسطة جعل حبيبات المسحوق ذات كثافة منخفضة قدر الإمكان .

تختلف كذلك نماذج وأنواع المسحوق في حجم الحبيبة ، حيث يكون المسحوق المستخدم في الأسلحة الصغيرة على شكل حبيبات صغيرة ، والمسحوق المستخدم في المدافع تكون حبيباته أكبر .

أما المسحوق الخاص بالألعاب الرياضية ، مثلاً ، (انظر الجدول 79) فقد تم تصنيعه في فرنسا وبدرجات متعددة ، وباختلاف في حجم الحبيبة . يتألف المسحوق رقم ∴ من حبيبات أكبر , والمسحوق رقم (4) من حبيبات أصغر وقد تم تصنيف الحجم بواسطة عدد من الحبيبات لكل غرام :

رقم (∴) 650 – 950 حبيبة لكل غرام .
رقم (1) 2000 – 3000 حبيبة لكل غرام .
رقم (2) 4000 – 6000 حبيبة لكل غرام .
رقم (3) 8000 – 10.000 حبيبة لكل غرام .
رقم (4) 20.000 – 30.000 حبيبة لكل غرام .

يتألف المسحوق التفجيري إما من حبيبات بكثافة حوالي 1.8 أو كريات أسطوانية مضغوطة وبكثافة 1.35 – 1.50 ومن ثقب مركزي ، يجب أن يحترق المسحوق التفجيري بعنف وشدة وذلك لإعطاء إحساس وتأثير قريب من الانفجار . كذلك فإنه يشتعل إما بواسطة صمام الأمان أو صمام الانفجار .

يكون التأثير الانفجاري للأخير قوياً وقد يُعزز هذا بواسطة طريقة " Hercoblasting " المستخدمة من قبل شركة " Hercules Powder " والذي يُلقم فيها صمام التفجير في داخل الثقب المركزي من الكريات والذي يعمل كعامل بدء عبر القذيفة . إن تركيب المساحيق المستخدمة المعدّة من أجل أغراض تعدينية موجود في الجداول 77 و 78 .

TABLE 77

COMPOSITION OF BLASTING POWDERS

Name	Composition (%)			
	KNO_3	Sulphur	Charcoal	$(NH_4)_2SO_4$ and $CuSO_4$
Strong blasting (French "poudre forte" in the form of globules or grains)	75	10	15	–
Slow blasting (French "poudre lente" in the form of globules or grains)	40	30	30	–
No. 1 blasting powder (Germany and Poland, 1924)	73–77	8–15	10–15	–
No. 1 Bobbinite with 2.5–3.5% paraffin (Great Britain)	62–65	1.5–2.5	17–19.5	13–17
No. 2 Bobbinite with 7–9% starch (Great Britain)	63–66	1.5–2.5	18.5–20.5	–

TABLE 78

COMPOSITION OF BLASTING POWDERS WITH SODIUM NITRATE

Name	Composition (%)			
	$NaNO_3$	KNO_3 (instead of $NaNO_3$)	Sulphur	Charcoal
No. 1 black blasting powder (Germany and Poland, 1924)	70–75	up to 25	9–15	10–16
American blasting powder*	70–74	–	11–13	15–17
Petroclastite or Haloclastite, No. 3 black blasting powder	71–76	up to 5	9–11	15–19 of coal-tar pitch
No. 2 black blasting powder	70–75	up to 5	9–15	10–16 of lignite

* Blasting powders in the U.S.A. are marked according to the dimensions of graphitized grains: CCC (ca. 14 mm dia.), CC, C, F, FF, FFF, FFFF (1-2 mm dia.).

إن الخلطات مع إضافة نترات الصوديوم (الجدول 78) تكون إلى حد ما أقوى وتعطي حرارة أكبر وحجماً غازياً أكبر من الخلطات المترافقة مع إضافة نترات البوتاسيوم . ويكون من الصعب اشتعالها وتحترق يبطئ شديد أكثر من الخلطات المترافقة مع إضافة نترات البوتاسيوم .

إن الخلطات التي أوصى بها Raschig تكون مشابهة للخلطات المقترحة أولاً وهي كذلك تستحق التوقف عندها والاهتمام بها ، وتتألف من 65 – 70 ٪ من

نترات الصوديوم مع 30 – 35 ٪ من بنزين سلفونات الصوديوم أو سريسول سلفونات الصوديوم أو زايلين سلفونات . . .الخ .

إن الخلطات من هذا النوع قد استخدمت ولوقت طويل في التعدين تحت اسم Raschit أو المسحوق الأسود . وقد ادعى وزعم المخترع أن ميزة هذه الخلطات هي الأمان والسلامة أثناء التصنيع والتحضير . وقد تم تحضيرها بواسطة تبخير محلول مائي مؤلف من المكونات إلى حد الجفاف .

إن خلطات مشابهة ، تم الحصول عليها حسب طريقة Raschig في Pniowiec في سيليسيا العليا في عام 1912 . وهي تتألف من نترات الصوديوم أو نترات البوتاسيوم (70 ٪) ومن سائل السلفيت (Sulphite Liquor) المتبخر إلى حد الجفاف (30 ٪) .

وقد أوصى Voiget بشكل عفوي باستخدام خلطات من نترات (وخاصة نترات الصوديوم) مع أملاح حمض أحادي نترو نفتالين سلفونيك وقد اقترح خلط 25 ٪ من المحلول المائي بـ 75 ٪ من نترات الصوديوم .

TABLE 79

COMPOSITION OF POWDERS USED FOR MILITARY PURPOSES

Name	Composition (%)			Form and size of grains
	KNO_3	Sulphur	Charcoal	
Cannon	75	12.5	12.5	7–21 mm
Sporting	78	10	12	0.1–1 mm
"Normal"*	75	10	15	various
Cannon modified	78	3	19	prisms (p. 360)
Delay fuse powder	75	10–12	13–15	grains 0.3–0.6 mm 4000–7000 per g

* Most commonly used for fire-arms e.g. as rifle powder.

إن تركيب المسحوق الأسود المستخدم في فرنسا من أجل أعراض عسكرية معطى في الجدول (79) وفي حالات عديدة حافظت على أسمائها التقليدية على الرغم من تطبيقاتها المختلفة .

وفي الاتحاد السوفيتي كان للمسحوق الأسود المعد من أجل أغراض عسكرية تركيب تقليدي وهو : 75 ٪ من KNO_3 ، 15 ٪ من الفحم و 10 ٪ من الكبريت . تختلف درجاته من حيث حجم الحبيبة :

الرقم (1) المدافع ومسحوق البندقية لها خلطات ذات حبيبات كبيرة .

الرقم (2) Sharpnel مسحوق البندقية لها حبيبات أصغر ، والأدق والأنعم منها هو مسحوق البندقية رقم (3) . و بالإضافة إلى المسحوق الذي لا يحتوي كبريت والمؤلف من 80 ٪ من KNO_3 و 20 ٪ من الفحم النباتي و الحيواني يستخدم الفحم النباتي أو الحيواني في الاتحاد السوفيتي كتركيبة تفجيرية . إن المسحوق الأسود المعد من أجل الصواريخ الصغيرة يتميز بمحتواه العالي من الفحم النباتي أو الحيواني ويتألف من :

	صواريخ ألمانية	صواريخ أمريكية
نترات البوتاسيوم	60 ٪	59 ٪
الفحم النباتي	25 ٪	31 ٪
الكبريت	15 ٪	10 ٪

المسحوق الأسود المعدّل :

قبل اختراع المسحوق الأسود عديم الدخان ، كانت هناك محاولات عديدة لتحسين وتطوير المسحوق الأسود . وقد كان هناك العديد من التجارب من أجل الحصول على مسحوق بلا كبريت ، مسحوق الأمونيوم (مع الأمونيوم بدلاً من نترات الصوديوم) ومن أجل استبدال نترات البوتاسيوم بكلورات البوتاسيوم وأخيراً من أجل تقديم مسحوق والذي كانت فيه مادة الاشتعال بكرات البوتاسيوم أو الأمونيوم (وكذلك كانت مادة انفجارية) بدلاً من الفحم النباتي أو الكبريت .

المسحوق عديم الكبريت :

اقترح Andrew Nobele حذف الكبريت من مزيج المسحوق وقد وجد أن مزيجاً مؤلفاً من 80 ٪ KNO_3 و 20 ٪ من الفحم النباتي يكون أقوى إلى حد

ما من المسحوق الأسود ذو التركيب العادي أي الحاوي على 10 ٪ من الكبريت وقد تم تقديم اقتراح Nobel حول المسحوق عديم الكبريت إلى إنكلترا .

إن هذا النمط والنموذج من المسحوق المؤلف من 80 ٪ من KNO_3 و 20 ٪ من الفحم النباتي يستخدم الآن في بريطانيا العظمى وفي روسيا وفي أجهزة الإشعال من أجل إطلاق الخلطات الخاصة بالصواريخ النارية . يحوي مزيج متكافئ من نترات البوتاسيوم والفحم النباتي على 78.1 ٪ من نترات البوتاسيوم و 12.9 ٪ من الفحم النباتي ويمكن شرح آلية هذا التفكك نظرياً بواسطة الموازنة التالية :

$$4KNO_3+5C \rightarrow 2K_2CO_3+2N_2+3CO_2$$

وضمن هذا التفاعل ينبعث 779 كيلو كالوري / كغ ، ويصل حجم الغاز Vo إلى 240 لتر / كغ وتبلغ درجة الحرارة المحسوبة 2700 ْم . وبالنسبة للمزيج المؤلف من 70 ٪ من نترات البوتاسيوم و 30 ٪ من الفحم النباتي (المساحيق الخاصة بالبنادق عديمة الكبريت SFG-12) . وتبلغ حرا ر ة التفاعل 670 ∓ 20 كيلو كالوري / كغ وذلك حسب Thomas . وقد وجد Langhans أن المزيج الذي يستبدل فيه الكبريت بالسيلينيوم Selenium ولا يشابه ولا بأي شكل المسحوق الأسود وهذا المزيج ذو احتراق بطيء وليس له تطبيقات عملية .

مسحوق الأمونيوم :

تم الحصول على مسحوق الأمونيوم (والذي كان يدعى سابقاً باسم مسحوق الأميد) في أثناء المحاولات المبذولة من أجل تقليل وخفض قوة وقدرة المسحوق الأسود . إن أحد أسباب انخفاض قوة المسحوق الأسود نسبياً يكمن في حقيقة أنه عند الانفجار يعطي كمية كبيرة من المادة الصلبة وحجماً صغيراً نسبياً من الغاز . وفي أثناء العمل من أجل زيادة حجم المنتجات الغازية في منتصف القرن التاسع عشر تم بذل جهود عديدة من أجل استبدال نترات الأمونيوم بدلاً من نترات البوتاسيوم وقد كانت ملاحظة Reiset و Million حول أن مزيجاً من نترات

الأمونيوم والفحم النباتي أو الحيواني له ميزات انفجارية وينفجر عند التسخين إلى الدرجة 170 ْ م هذه الملاحظة كانت نقطة البدء لهذا العمل ، وقد حصل Gaens على مسحوق الأميد ذو التركيب التالي :

نترات البوتاسيوم 40 – 45 ٪ .

نترات الأمونيوم 35 – 38 ٪ .

الفحم النباتي أو الحيواني 14 – 22 ٪ .

وقد ثبت أن هذا التركيب يكون ذو قوة انفجارية كبيرة أكثر من المسحوق الأسود ويحترق مسبباً دخاناً أقل . وبعد ذلك بفترة قصيرة استخدم في ألمانيا من أجل البنادق البحرية ذات العيار الصغير . ومن ثم استخدام مسحوق مشابه من أجل البنادق البحرية ذات العيار الكبير وقد حقق هذا الاستخدام نجاحاً كبيراً وذلك نتيجة الحصول على سرعة فوهية كبيرة بشحنة صغيرة من المسحوق . لقد استخدم مسحوق من هذا النوع في بريطانيا تحت اسم Chilworth Special Powder .

كذلك استخدم مسحوق الأمونيوم المستحصل عليه من نترات الأمونيوم والفحم النباتي بنجاح في أسلحة النمساويين ما بين عام 1890 – 1869 . ولهذا المسحوق العديد من المساوئ وذلك بسبب صعوبة اشتعاله ، ولهذا فقد أعطى نتائج غير منتظمة وقد كان مسترطباً بشكل عالي . وهذا حد وقلل من استخدامه حتى سحب من كل البلاد والأقطار .

وحتى بداية الحرب العالمية الأولى وبسبب النقص في السيليلوز والحموض من أجل النترجة اسُتخدم مسحوق الأمونيوم ذو التركيب :

نترات الأمونيوم 85 ٪ .

الفحم النباتي 15 ٪ .

من أجل تعبئة وحشو الطلقات لمدفعية الميدان الروسية والألمانية . وفي روسيا كان يسمى باسم " SUD " (Selitro Ugolnyi Dobavok) وفي

ألمانيا يطلق عليه اسم " Ammon pulver " كان المسحوق يصنع على شكل حلقات وبقطر خارجي مساوي للقطر الداخلي بالنسبة لعلب الطلقات .

إن الميزة الأساسية والجديدة هنا ، هي استخدام شحنات متحدة أي مؤلفة من نترو السيليلوز ومسحوق الأمونيوم ، ويؤلف الأخير 1 / 3 (وبشكل استثنائي 1 / 2) من كامل الطلقة . وهنا لا يلعب مسحوق نترو السيليلوز فقط دور حشوة الوقود الدفعي ، بل كذلك كمفجر ثانوي ينظم احتراق مسحوق الأمونيوم .

إن أعظم ميزة سيئة لمسحوق الأمونيوم ونعني بها الصعوبة في الاشتعال والاحتراق قد تم التغلب عليها وتجاوزها . وقد تحولت إلى ميزة يمتلك فيها مسحوق الأمونيوم صفة عديم القابلة للصدأ بشكل ضئيل وبتقديم وميض فوّهي ضئيل كذلك . إن استرطابية مسحوق الأمونيوم قد تم تجاوزها باستخدام طريقة تعبئة وتغليف خاصة لعلب الطلقات والمختومة بشكل كتيم وسدود .

ولمسحوق الأمونيوم ميزة سيئة هامة وهي أن نترات الأمونيوم يرد بأشكال بلورية مختلفة ذات أوزان نوعية متباينة ومختلفة ، واحدة من هذه التحولات تحدث في الدرجة 32 ْم أي فوق درجة حرارة الغرفة في وقت الصيف . وعندما تسخن شحنة من مسحوق الأمونيوم إلى درجة الحرارة هذه يحدث انخفاض في الكثافة وبالتالي يكون هناك زيادة غير مرغوبة في معدل ونسبة الاحتراق . وخلال الحرب العالمية الأولى ، كان يُنتج 3000 طن من مسحوق الأمونيوم شهرياً في ألمانيا . وبنهاية عام 1934 ، تم منح العديد من براءات الاختراع لخلطات تقارب في التركيب مسحوق الأمونيوم وتحتوي على نترات الأمونيوم ونترات الجواندين أو نتروجواندين مع إضافة ثاني كرومات الأمونيوم وفي حالات عديدة يضاف نترو السيللوز المعالج بالهلام كعامل ربط . وللشحنات المضغوطة من هذه الخلطات معدلاً منخفضاً من الاحتراق وقيمة حرارية ، ويمكن تطبيقها واستخدامها على المحركات النفاثة الصغيرة فمثلاً في أثناء الحرب العالمية الأولى أُوصي بهذه

الشحنات للنبض الطوربيدي ومن أجل قيادة محركات معينة والعديد من الأدوات الميكانيكية . وهذا الأمر سوف نناقشه لاحقاً في فصول تالية .

وكنتيجة لهذا العمل ، تم التوصل لخلاصة عامة حول قيمة وأهمية مكونات معينة . وقد تأكد أن إضافة الكاؤولين Kaalin إلى الخلطات الحاوية على نترات الأمونيوم يرفع من مستوى الضغط الذي يستقر عنده الاحتراق وتسهيل احتراق الخلطات .

إن وجود نترات الجواندين يبدو وأنه يكون مفضلاً على نتروالجواندين وذلك لأن الأول يسمح للشحنات أن تضغط إلى حد كثافة عظمى ، وقد ثبت أن : 2 ، 4 ثاني نترو ريسوسينول يكون مكوناً هاماً لهذه الخلطات كعامل استقرار أي أنه يسهل الاحتراق المنتظم تحت الضغط المنخفض .

كما أن الاسبستوس الذي يزيد من سطح الاحتراق للخلطات المسحوقية ، يضاف كذلك كمية صغيرة من بنتوكسيد الفاناديوم الذي يضفي تأثيراً ذو ميزات نافعة على تناسق وانتظام احتراق المزيج .

وفي عام 1949 بدأ استخدام الشحنات المضغوطة من أجل العديد من الأغراض مثل تشغيل محركات التهوية، بادئات الحركة التربينية للطائرات ، محركات بادئ الحركة من أجل محركات الديزل ... الخ . وعلى سبيل المثال فإن شحنة مماثلة لتوليد الغاز الصلب من أجل محرك Willians و James المصممة من أجل بدء محركات الباص ، كانت مصنوعة هذه الشحنة من كريات مضغوطة مؤلفة من 10 غ من نترات جواندين + 15 ٪ من 2 ، 4 ثاني نترو ريسوسينول وبزمن احتراق يقارب 1 ثانية ، كما أن استخدام مزيج مماثل من أجل بدء بادئات الحركة الطوربيدية لمحركات الطوربيدية النفاثة من نموذج Armstrong – Siddeley Sapphire .

تزن الشحنة وتحترق من وجه واحد وبعيداً عن الثقب المركزي . استغرق زمن الاحتراق 10 ثواني والضغط كان 750 ليبرة / إنش مربع .

إن مزيجاً ذو تركيب مشابه و على شكل كريات تزن كل واحدة منها 12غ وبنمط (شكل) سيجار محترق قد قام في عام 1949 – 1950 لتشغيل مطافئ الحريق ذات سعة 2 غالون والتي صنعتها شركة General Fire Appliance.

لقد كان زمن احتراق الشحنة دقيقة واحدة . كذلك تم تصميم شحنة تزن 1.3 ليبرة وتحترق لمدة 3 دقائق من أجل مطفأة بسعة 34 غالون .

وهناك نموذجاً آخر لمسحوق الأمونيوم الحاوي على ثاني كرومات الأمونيوم وقد استخدم لتنشيط محرك التهوية من نموذج Willians و James وقد كان هذا المسحوق مؤلفاً من :

NH_4NO_3	78.5 ٪ .
KNO_3	9.0 ٪ .
أوكسالات الأمونيوم (اللامائي)	6.9 ٪ .
ثاني كرومات الأمونيوم	5.6 ٪ .
الطين الصيني	0.7 ٪ .

تضغط الشحنة ذات الوزن 15 ليبرة / باوند / تحت ضغط 5550 ليبرة / أنش ٢ (370 كغ / سم ٢) في أنبوب فولاذي مجوف داخلياً بحيث يشكل عموداً صلباً مستمراً (متواصلاً) . تشعل الشحنة بواسطة صمام مسحوق كهربائي حاوي على شحنة صغيرة مكونة من 0.32 غ (5 حبيبات) من المسحوق الأسود . تشغل الغازات المحرك لمدة 3 دقائق و 20 ثانية . ويرتفع ضغط الغاز التشغيلي إلى 280 ليبرة / إنش ٢. وبالنسبة للمحركات الكبيرة ، فإن شحنة يقدر وزنها بـ 149 ليبرة تضغط عند 12.000 ليبرة / إنش٢ في عبوة بقطر 17 إنش . تشغل الغازات المحرك لمدة 2 دقيقة وعند معدل ضغط يصل إلى 530 ليبرة / إنش٢ .

وقد استخدم نفس التركيب من أجل تشغيل المحركات الدوارة النفّاخة لهذا السبب تم ضغط شحنة بوزن 8 باوند في أنبوب فولاذي بقطر داخلي يبلغ 3.5 إنش ومبطن بمادة عازلة .

وهناك شحنة أخرى تستخدم من أجل بدء المحرك ولها التركيب التالي :

نترو جواندين	56.0 ٪ .
نترات جواندين	28.0 ٪ .
كروم الأمونيوم	8.0 ٪ .
يوريا ثاني فينيل ثاني الميثيل	4.0 ٪ .
الفحم النباتي لخشب الزان	4.0 ٪ .

إن وزن 8 باوند من هذا المسحوق والمضغوط تحت ضغط 6000 ليبرة / إنش ٢ (400 كغ / سم ٢) قد أعطى شحنة تشغل محرك Willians و James لمدة 3 دقائق و 20 ثانية وعند ضغط يرتفع ببطء من 100 إلى 190 ليبرة / إنش ٢ . لقد كانت درجة حرارة الغاز الذي يترك أنبوب التفريغ 600 ْم وفي مدخل المحرك 340 ْم وهناك تركيب آخر مؤلف من :

نترات جواندين	94.5 ٪ .
بنتوكسيد الفاناديوم	0.5 ٪ .
أكسيد النحاسوز	5.0 ٪ .

يتم إشعال الشحنة بـ 0.32 غ (5 حبيبات) من مُشعِل المسحوق الأسود ومن مزيج أكسيد السيليكون أكسيد الرصاص الأحمر – نتروالسيليلوز .

وقد استُخدمت مادة شبه مسحوق مؤلفة من نترات الأمونيوم ونترات الجواندين ونتروجواندين مع خليط من كرومات البوتاسيوم والأمونيوم كعامل لمبيدات التشتت , يحترق هذا المزيج ببطء مع انبعاث كمية صغيرة نسبياً من الحرارة ، وعندما يمزج مع المبيد الحشري بنسب متساوية ، والدخان المتشكل عند الاحتراق يكون غنياً بالمادة المبيدة .

وقد يتم تشتت الجامكسان Gammexane (BHC) ، والـ DDT والباراثيون Parathion، والـ azobenzene ... الخ بهذه الطريقة (Marke و Lilly) .
ومؤخراً ، أوصي بالخلطات الحاوية على نترات الأمونيوم كمواد من أجل النبض الدفعي للصواريخ كما سنذكر لا حقاً .

مسحوق الكلورات :

إن المحاولات الأولى لاستبدال كلورات البوتاسيوم بنترات البوتاسيوم التي قام بها Berthollet مكتشف كلورات البوتاسيوم كانت فاشلة .

ومن الواضح مباشرة أن المزيج من كلورات البوتاسيوم ، الكبريت ، الفحم النباتي أو الحيواني كان حساساً وبشكل استثنائي للارتطام والاحتكاك وبالتالي كان تصنيعها خطراً جداً . وإن إبعاد الكبريت عن المزيج لا يزيد الأمن والسلامة وبالتالي فلم يجد المسحوق أي تطبيق عملي .

مسحوق البكرات Picrate Powder :

في عام 1861 اقترح Designolle استخدام نترات البوتاسيوم الممزوج مع البكرات المعدنية وبشكل أساسي بكرات البوتاسيوم كمادة بديلة دفعية في المسحوق الأسود العادي . وقد تم تصنيعه بشكل واسع في le Bouchet في فرنسا وقد استخدم خلال الحرب فرانكو – البروسية في عام 1870 – 1871 .

إن المسحوق الأسود ومسحوق الأسلحة الصغيرة احتوى على 9 – 16 ٪ و 23 ٪ من بكرات البوتاسيوم . وفي عام 1869 اقترح Brugére وبعد ذلك F-Abel بشكل مستقل باستخدام بكرات الأمونيوم في خليط مع نترات البوتاسيوم بدلاً من المسحوق الأسود . وبتطبيق نفس الإجراءات كما في طريقة تحضير المسحوق الأسود يستحصل على حبيبات وبعد ذلك تصقل بشكل طفيف وعندما تم فحصه في فرنسا في عام 1881 أعطي هذا المسحوق نتائج جيدة كي يستخدم في المدافع والبنادق ويفوق بذلك المسحوق الأسود من حيث القوة :

يتألف مسحوق Brugére من :

نترات الأمونيوم 43 ٪ .

نترات البوتاسيوم 57 ٪ .

لقد كان هذا المسحوق الجديد واعداً ومبشراً إلا أن مسحوق نترو السيليلوز عديم الدخان الذي أُخترع لاحقاً أبطل كل الخلطات الحاوية على نترات البوتاسيوم وأملاحاً مشابهة والتي تعطي عدداً من الجزيئات الصلبة عندما تنفجر

ولوقت معين ، كانت تستخدم في الولايات المتحدة الأمريكية خلطات متنوعة بدلاً من المسحوق الأسود وخاصة من أجل الأغراض الرياضية . مثل ذلك مسحوق غبار الذهب " Starke " والذي يتألف من 50 ٪ من بكرات الأمونيوم ، 25 ٪ من بكرات البوتاسيوم و 20 ٪ من بيكرومات الأمونيوم .

وفي الحال في بداية القرن التاسع عشر ، توقف استخدام مثل هذه الخلطات , في الحرب العالمية الثانية استخدمت نماذج متعددة من مسحوق البكرات المؤلفة من بكرات الأمونيوم والبوتاسيوم أو نترات الصوديوم وكذلك عامل الربط في بريطانيا والولايات المتحدة كشحنة وقود دفعي لكل الصواريخ الصغيرة . وقد تم شرح هذا وبالتفصيل في الفصل المكرس لخلطات الوقود الدفعي للصواريخ .

نظرية احتراق المسحوق الأسود :

لوقت طويل تم بذل الجهد الكبير لشرح لماذا أن ثلاثة مواد غير انفجارية وهي نترات البوتاسيوم والفحم النباتي والكبريت عندما تتحد مع بعضها البعض يجب أن تشكل مزيجاً انفجارياً ؟

وقد كان أمراً غير مفهوماً لماذا خلطات ثنائية مؤلفة من نترات البوتاسيوم مع الفحم النباتي أو مع الكبريت يجب أن تكون غير انفجارية أو انفجارية بشكل طفيف فقط .

وقد كانت هذه المشكلة صعبة الشرح والتوضيح وذلك لأنها تشتمل على التفاعل بالحالة الصلبة . وقد تصدى عدد من العلماء البارزين أمثال (1644)

Descartes، Newton (1705) ، Lomonosov (1750) لمسألة شرح منهج التفاعل الذي يحدث عندما يحترق المسحوق الأسود .

إن هذه الأبحاث ودراسات لاحقة حاولت تحليل منتجات الانفجار للمسحوق الأسود وكذلك اشتقاق موازنات معادلات من أجل عملية التفكك .

وقد وجد Gay – Lussac إن الغازات كانت مؤلفة من 52.6 ٪ من CO_2 5 ٪ من CO و 42.4 ٪ من N_2 ، وقد كانت أحجامها ، عندما كانت كثافة المسحوق 0.9 ، أكبر بمقدار 450 مرة من حجم المادة الانفجارية . وقد عارض هذه النتائج Piobert مؤكداً أن القيمة الدنيا لحجم الغاز هي أقل بمقدار 250 مرة من حجم الشحنة .

ويؤكد Chevereuil أنه في ثقب ماسورة المدفع يتفكك المسحوق حسب الموازنة التالية :

$$2KNO_3+S+3C=K_2S+N_2+3CO_2$$

وإذا كان المسحوق يحترق في الهواء ، فإن سلفيد البوتاسيوم يتأكسد إلى سلفات ، وعندها يحرق المسحوق الأسود ببطء المنتجات التالية بعيداً عن الكربون، مكونات مثل سلفيد البوتاسيوم ، سلفات ، الكربونات ، سيانيد ، نترات ونتريت , هناك دراسة تقليدية حول تركيب ومكونات المنتجات الانفجارية للمسحوق الأسود ولحرارة التفاعل والتي نشرها Bunsen و Shishkov فقد أكّدا أن الغازات المشكلة تؤلف 31 ٪ من الشحنة وتحتوي تقريباً 50 ٪ من CO_2 و 40 ٪ من N_2 ، 4 ٪ من CO وكميات أقل (0.5 – 1.5 ٪) من O_2 ، O_2 ، H_2S .

تتألف المنتجات الصلبة من كربونات البوتاسيوم ، سلفات ، ثيوسلفات ، سلفيد , ونترات مع كميات ضئيلة من rhodanate , البوتاسيوم ، الكبريت والكربون . كذلك كشف هؤلاء العلماء عن وجود كربونات الأمونيوم . وقد كرر هذه الأبحاث والدراسات Linck ، Karolyi و Fiodorov حيث قام Fiodorov بفحص

تركيب المنتجات الصلبة لانفجار المسحوق الأسود في مسدس أو ماسورة البندقية وتوصل إلى نتيجة مفادها أن تركيب هذه المنتجات يعتمد على شروط التفجير , وعلى سبيل المثال على عيار المسدس أو البندقية . كذلك يؤكد أن المنتجات الصلبة الأولية للانفجار تتألف من سلفات البوتاسيوم والكربونات والذي يخضع فيما بعد لاختزال تحت تأثير زيادة من الكربون . كما أجرى Andrew Nobel و F.Abel دراسة شاملة وواسعة حول نواتج انفجار المسحوق الأسود في فراغ محصور . وقد أوضحوا أنه هناك تنوع ملحوظ في تركيب النواتج وذلك بالاعتماد على الشروط التي ضمنها انفجار المسحوق .

وبالاعتماد على دراسات وأبحاث Bunsen و Shishkove اشتق Berthelot الموازنة التالية الخاصة بتركيب المسحوق :

$$16KNO_3+6S+13C=5K_2SO_4+K_2S+6N_2+11CO_2$$

وهناك تطور آخر وهو التقدم الحاصل في النظرية الأولى التي تتحدث حول انفجار المسحوق الأسود ، وهذا ما قدمه Berthelot ولهذا السبب فقد أجرى العديد من التجارب والاختبارات المذكورة أعلاه ، ويفترض Berthelot وجود حالتين تحددان تفكك المسحوق :

(1) مع تشكل K_2CO_3 كمنتج رئيسي للتفكك و K_2SO_4 كمنتج ثانوي .

(2) مع تشكل K_2SO_4 كمنتج رئيسي للتفكك و K_2CO_3 كمنتج ثانوي .

في الحالة الأولى يستمر التفكك حسب الموازنات الثلاثة التالية :

$$2KNO_3+3C+S=K_2S+3CO_2+N_2 \qquad (I)$$

$$2KNO_3+3C+S=K_2CO_3+CO_2+CO+N_2+S \qquad (2)$$

$$2KNO_3+3C+S=K_2CO_3+1.5CO_2+0.5C+S+N_2 \qquad (3)$$

بحيث يتفكك $\frac{1}{3}$ المسحوق حسب الموازنة (I) والنصف حسب الموازنة (2) والباقي $\left(\frac{1}{6}\right)$ حسب الموازنة (3) .

وفي الحالة الثانية من التفكك يتم التفكك حسب الموازنات الأربعة وبشكل رئيسي (1) ، (3) ، (4) و (5) بحيث يتفكك $\frac{1}{3}$ المسحوق حسب الموازنة (1) والنصف حسب الموازنة (3) و $\frac{1}{8}$ حسب الموازنة (4) والباقي $\frac{1}{24}$ حسب الموازنة (5) .

$$2KNO_3+3C+S=K_2SO_4+2CO+C+N_2 \qquad (4)$$

$$2KNO_3+3C+S=K_2SO_4+CO_2+2C+N_2 \qquad (5)$$

وقد توصل Debus إلى خلاصة مفادها أن احتراق المسحوق الأسود يكون عملية ذات مرحلتين وفي البداية تحدث عملية الأكسدة حسب التفاعل الناشر للحرارة :

$$10KNO_3+8C+3S=2K_2CO_3+3K_2SO_4+6CO_2+5N_2+979\,Kcal$$

إن المنتجات المشكلة بهذه الطريقة بعد ذلك تختزل حسب التفاعلات الماصة للحرارة التالية :

$$K_2SO_4+2C=K_2S+2CO_2-58\,Kcal$$

$$CO_2+C=2CO-38.4\,Kcal$$

وقد يخضع سلفيد البوتاسيوم المتشكل هكذا لتفاعلات أخرى أي :

$$K_2S+CO_2+H_2O=K_2CO_3+H_2S$$

$$K_2S+CO_2+\frac{1}{2}O_2=K_2CO_3+S$$

وبعيداً عن سلفيد البوتاسيوم غير المحترق والكبريت فإنه يعطي K_2S_2 .

وبعد ذلك بفترة طويلة تابع K.A.Hoffman العمل حول آلية انفجار المسحوق الأسود . وعند تفحص سلوك الخلطات المؤلفة من الفحم النباتي مع الكبريت ، وجد أن التفاعل في المسحوق الأسود يبدأ فوق درجة انصهار الكبريت وعند الدرجة 150 ْم تقريباً بين الهيدروجين الموجود في الفحم النباتي والكبريت .

إن سلفيد الهيدوجين المتشكل هكذا يتفاعل في درجات حرارة ما بين 285 ْم و 290 ْم مع نترات البوتاسيوم ليعطي K_2SO_4 . بعد ذلك تنبعث الحرارة والتي تؤدي إلى انصهار KNO_3 وهذه اللحظة هامة وضرورية في أثناء كامل التفاعل وذلك لأن نترات البوتاس يتفاعل مع الكبريت المصهور مع الكربون .

يستمر التفاعل بسهولة أكبر كلما كانت درجة انصهار نترات البوتاس منخفضة ، بحيث يشتعل المسحوق مع إضافة $NaNO_3$ (بدرجة انصهار 313 ْم) ويحترق بسهولة أكبر من المزيج بـ KNO_3 لوحده (بدرجة انصهار 340 ْم) .

إن المسحوق الأسود الحاوي على خليط من نترات البوتاسيوم من نترات الصوديوم يشتعل بسهولة أكبر وذلك لأن الخليط التصلبي المؤلف من KNO_3 و $NaNO_3$ ينصهر عند الدرجة حوالي 220 ْم .

ولإثبات صحة وتماسك هذه النظرية يشير Hoffman إلى حقيقة أن المسحوق الأسود يكون صعب اشتعاله نسبياً " وذلك بالمقارنة مع نترو السيليلوز مثلاً " فهو لا يشتعل حتى من شرارة كهربائية قوية ولكن عند تسخينه إلى درجة الحرارة التي تبدأ عندها التفاعلات المذكورة أعلاه بالحدوث .

كذلك قدم Hoffman تجارب متعددة حول أهمية الكبريت في خلطات المسحوق الأسود (وقد أثار هذه القضية مسبقاً " Anderw Nobel " ولتجسيد مقولته يؤكد أن المسحوق الأسود يكون ملائماً جداً للاستخدام وذلك عندما يتفكك فقط من نترات البوتاسيوم والفحم النباتي أي بدون الكبريت أو بمحتوى أقل وأصغر من الكبريت وهو ما يقارب 2 ٪ ومن هذه التجارب والاختبارات توصل إلى هذه النتائج والاختبارات التالية :

(1) يسهل الكبريت زيادة في كمية الغازات المنبعثة عند الانفجار . وبغياب الكبريت يعطي نترات البوتاسيوم مع الكربون فقط K_2CO_3 ولكن بوجود الكبريت ينبعث CO_2 ويشكل البوتاسيوم K_2SO_4 و K_2S .

(2) يخفض الكبريت درجة حرارة التفكك الأولية فمثلاً ، يبدأ مزيج مؤلف من 2 مول من KNO_3 و ثلاث ذرات غرامية من الكبريت (على شكل وضعية 71 ٪ من الفحم النباتي) بالتفكك عند درجة حرارة 320 ْم وينفجر عند الدرجة 357 ْم بينما يبدأ مزيج من 20 مول من KNO_3 ، وذرة غرامية واحدة من الكبريت بالتفكك عند الدرجة ْ310م وينفجر في الدرجة 450 ْم . وأخيراً ، يبدأ مزيج مؤلف من 2 مول من KNO_3 وذرة مولية واحدة من الكبريت وثلاثة ذرات غرامية من الكربون بالتفكك في الدرجة 290 ْم وينفجر في الدرجة 331 ْم .

(3) يكثف الكبريت حساسية الخلطات للارتطام ، حيث أن مزيجاً من KNO_3 والفحم النباتي لا ينفجر ، بينما يتفكك مزيجاً من KNO_3 والكبريت عندما يُصدم بوزن 2كغ والذي يسقط من 45 – 50 سم .

ومن جهة أخرى ، ينفجر مزيج من KNO_3 ، الفحم النباتي والكبريت بواسطة سقوط وزن 2كغ من 70 – 85 سم .

(4) يبطل الكبريت تشكل أحادي الكربون في منتجات التفكك ، يظهر CO و KCN في منتجات تفكك مزيج من KNO_3 والفحم النباتي وذلك بسبب تفاعل الفحم أو الحيواني مع K_2CO_3 :

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$$

$$2K + 2C + N_2 = 2KCN$$

ومن جهة أخرى وبوجود الكبريت يحدث تفاعل K_2SO_4 :

$$K_2SO_4 + 2C = K_2S + 2CO_2$$

نظراً لعدم وجود CO في هذه المنتجات ، لا ينبعث أي هيدروجين وذلك لعدم حدوث التفاعلات التالية : $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

وعندما يكون هناك القليل من الكبريت في المسحوق ، يتشكل CO السام بحيث لا يكون محتوى الكبريت في المسحوق الأسود المعدّ من أجل أغراض تعدينية (منجميّة) أقل من 10 ٪ .

والتفاعلات ما بين نترات البوتاسيوم والفحم النباتي قد قام بفحصها Oza و Shah . وقد نشر Black wood و Bowden مؤخراً دراسات شاملة وواسعة حول ميكانيكية وآلية بدء سلسلة من التفاعلات وكذلك حول احتراق المسحوق الأسود وعن آلية تفاعلات الخلطات الثنائية أي :

KNO_3 + الكبريت ، الكبريت + الفحم النباتي أو الحيواني ، KNO_3 + الفحم النباتي والحيواني .

وقد نخلص من تجاربهم واختباراتهم أن الاحتراق يحدث في مكان مسخن إلى الدرجة 130 ْم (أو أعلى من ذلك) وقد تستخدم الحرارة إما بواسطة التأثير المباشر بواسطة اللهب أو بواسطة السطح المعدني الساخن مثل : (سلك متوهج) وقد ينشأ التسخين من الارتطام ، الضغط الأديباتي للهواء في الفراغات ما بين حبيبات المسحوق , وأخيراً بواسطة الاحتكاك المشترك ما بين الحبيبات .

تبلغ درجة الحرارة 130 ْم وهي أدنى وبشكل ملحوظ من درجة حرارة الاشتعال العادية ، وقد يكون كافياً تحريض الانفجار وذلك إذا كانت الحبيبات محصورة . وعندما تُعرّض حبيبات المسحوق الأسود للضغط عند 150 ذرة قد يبدأ تفكك انفجاري في درجات حرارة أدنى وبشكل ملحوظ مما هي عليه العادة.

إن انتشار وامتداد اللهب من حبيبة إلى أخرى قد ينشأ بواسطة انبعاث أملاح البوتاسيوم المصهورة والساخنة المقذوفة من حبيبة إلى أخرى وذلك بينما يحترق المسحوق .

إن سهولة اشتعال المسحوق الأسود ومعدل احتراقه تتأثر بنموذج الفحم النباتي المستخدم والعوامل الحاسمة في هذا المجال في رأي bowden و Black Wood هي مكونات الفحم النباتي والتي تستخرج بواسطة المذيبات العضوية . وبالاعتماد على محتوى هذه المكونات في الفحم النباتي ، يمكن لميزات المسحوق الأسود أن تتبدل وتتغير أي كلما كان محتوى المواد الذوابة صغيراً في الفحم

النباتي أو الحيواني كلما كان سهلاً اشتعاله وكان كذلك معدل احتراق المسحوق أسرع .

ويصيغ Wood Black و Bowden الآلية التالية من أجل الاشتعال وتفاعلات الاحتراق للمسحوق الأسود ، حيث يتفاعل أولاً الكبريت مع المواد العضوية الموجودة في الفحم النباتي أو الحيواني .

S + مركبات عضوية $\quad H_2S \quad (1)$

وتتفاعل على الأغلب نترات البوتاسيوم وبشكل عفوي مع هذه المركبات .

KNO_3 + المركبات العضوية $\quad NO_2 \quad (2)$

وقد تحدث التفاعلات التالية :

$$2KNO_3 + S \rightarrow K_2SO_4 + 2NO \qquad (3)$$

$$KNO_3 + 2NO \rightarrow KNO_2 + NO\ NO_2 \qquad (4)$$

$$H_2S + NO_2 \rightarrow H_2O + S\ NO \qquad (5)$$

يستمر التفاعل (5) حتى يستهلك كل سلفيد الهيدروجين وذلك عندما يظهر NO_2 ويبدأ بالتفاعل مع الكبريت غير المستهلك وذلك حسب الموازنة (6) .

$$2NO_2 + 2S + 2SO_2 + N_2 \qquad (6)$$

إن ثاني أكسيد الكبريت المتشكل بهذه الطريقة قد يتفاعل وبشكل مباشر مع نترات البوتاسيوم :

$$2KNO_3 + SO_2 \rightarrow K_2SO_4 + 2NO_2 \qquad (7)$$

إن التفاعلات (5 و 6) تفاعلات ماصة للحرارة إلا أن التفاعل (7) يكون ناشراً للحرارة وبشكل قوي . يؤلف التفاعلات (1) و (7) عملية الاشتعال وحسب رأي Wood Black و Bowden فإن التفاعل الرئيسي عندما يبدأ المسحوق الأسود بالاحتراق هو أكسدة الفحم بواسطة نترات البوتاسيوم .

الميزات الانفجارية للمسحوق الأسود :

من التحليل المقارِن لمنتجات انفجار المسحوق الأسود ، اشتق Kast الموازنة التالية :

$$74KNO_3 + 3OS + 16C_6H_2O \text{ (الفحم النباتي)} = 2K_2S + 8K_2S_2O_3 + 2KCNS$$

$$4H_2 + 35N_2 + 19K_2CO_3 + 7K_2SO_4 + 2K_2S + 8K_2S_2O_3 + 2KCNS + (NH_4)_2CO_3 + C + S + 665Hcal/Kg$$

إن حرارة التفاعل وحجم الغاز تعتمد بشكل طبيعي على تفكك المسحوق . وقد أعطى Noble و Abel الأرقام المدونة أدناه في الجدول (80) .

TABLE 80

DEPENDENCE OF THE PROPERTIES OF BLACKPOWDER UPON THE COMPOSITION

Blackpowder	Composition			Heat of explosion kcal/kg	Gas volume V_0 cm³/g
	KNO_3	Sulphur	Charcoal		
Coarse-grained	75	10	15	726	274
Fine-grained (sporting)	75	10	15	764	241
Blasting	62	16	22	516	360
"Cocoa" powder	80	2	18	837	198

أما الدراسات الأخيرة لـ H.Thomas فقد أعطت الأرقام التالية لـ Normal Gum Powder G.12 :

نترات البوتاسيوم 75 ٪ .

الفحم النباتي 14.4 ٪ .

الكبريت 10.3 ٪ .

تبلغ حرارة الانفجار 735 ∓ 15 كيلو كالوري / كغ عند محتوى رطوبة يقدر بـ 0.85 ٪ . و في المسحوق الجاف تبلغ حرارة الانفجار 740 ∓ 15 كيلو كالوري / كغ وبالنسبة لـ Kast فإن حجم الغاز يبلغ Vo = 280 لتر/ كغ ويكون الضغط النوعي f = 2800 م ودرجة حرارة الانفجار t تبلغ 2380 ْم (

وقد وجد Nobel و Abel بأن هذه القيمة تبلغ 2100 = 2200 ْم ، وبالنسبة لـ Will هي – 2770 ْم .

قد يختلف الوزن النوعي للمسحوق الأسود ضمن الحدود 1.50 – 1.80 وذلك بالاعتماد على استخدامه المقصود والمرغوب . كما تبلغ الكثافة الظاهرية 0.900 – 0.980 .

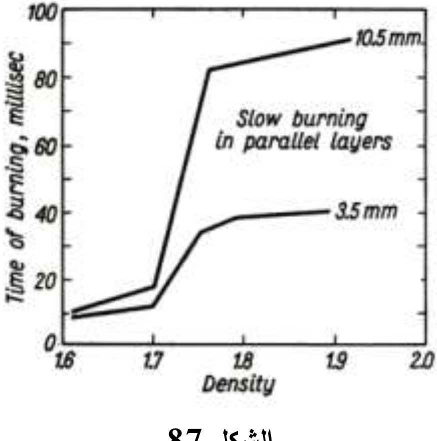
يكون المسحوق الأسود عالي الحساسية للارتطام والاحتكاك فهو ينفجر عندما يصطدم بوزن 2كغ والذي يسقط من 70 – 100 سم ، كما تبلغ درجة حرارة اشتعاله 300 ْم ، حيث يشتعل كيس مملوء بالمسحوق الأسود عندما يتخلله ضربة بندقية .

إن معدل احتراق المسحوق الأسود في الضغط الجوي يكون عظيماً جداً ويكون أكبر من معدل احتراق المسحوق غير المدخن ، إلا أن المعدل ونمط الاحتراق عند ضغط أعلى من الضغط الجوي يعتمد على الضغط الانضغاطي .

لا تشتعل حبيبات من المسحوق الأسود بواسطة الطبقات الموازية ، بل كل كتلة الشحنة ، و إن كانت كثافتها منخفضة وأقل من 1375 . وفوق هذه الكثافة، تشتعل بواسطة الطبقات المتوازية وعندئذ يعتمد زمن الاحتراق على حجم الحبيبة (Vielli) . فمثلاً إن مسحوقاً أسوداً بكثافة 1.8 يظهر معدلاً احتراقياً يبلغ 10 سم / ثا عند ضغط 1660 كغ / سم^{٢} بينما يكون لنترو السيليلوز المسحوق غير المدخن لنتروجليسرين معدل احتراق يبلغ 15 – 30 سم / ثا وحسب رأي Black Wood و Bowden ، فإن الحبيبة المفردة من المسحوق الأسود تحترق بمعدل 0.4 سم / ثا وفي الضغط الجوي . ينتشر اللهب على طول خط الحبيبات وعند معدل 60 سم / ثا وفي الضغط الجوي .

إن المسحوق الأسود المعد من أجل تدمير الشحنات أو كمادة تفجيرية تعدينية له كثافة أقل (1.67) ولذلك فهو يحترق بسرعة كبيرة ، بينما يحترق المسحوق

الأسود ذو الكثافة العالية (حوالي 1.87) والمستخدم كوقود دفعي ببطء في الطبقات المتوازية .



الشكل 87

ومن الهام والضروري بالنسبة للمسحوق الأسود أن يكون ذو كثافة دقيقة وذلك لأن هذا يجعل من الممكن ضبط معدل احتراقه . والضغط اللازم من أجل الحصول على شحنات ذات كثافة ملائمة مجدولة أدناه (حسب رأي Rinkenbach و Snelling) .

قد ينفجر المسحوق الأسود بشكل عنيف وذلك إن حُصر في عبوة كتيمة للهواء ويبدأ بادئ قوي . قلما يصل التمدد في الكتلة الرصاصية إلى 30سم^2 وذلك بسبب التأثير غير الكتيم للحشوة الرملية وفي أنبوب حديدي بقطر 35 – 41 ملم يعطي معدلاً انفجارياً يصل إلى 400 م / ثا .

الضغط كغ / سم^2	الكثافة
200	1.32
3300	1.41
660	1.55
1330	1.695
2000	1.775
3330	1.84
5000	1.88

6660	1.88

وقد قام Andreyev بدراسات شاملة وواسعة حول تحول احتراق المسحوق الأسود إلى انفجار . واستخدم لهذا الغرض أداة مكونة من أنبوب حديدي بقطر داخلي يبلغ 40 ملم وطول 200 ملم والذي يحتوي على شحنة تقدر بـ 50 من المسحوق الأسود والمحكمة السد والإغلاق .

عندما تشتعل هذه الشحنة ، فإن خضع المسحوق الأسود لاحتراق فجائي مصحوب بفرقعة فإنه يقذف ويخرج فقط القاعدة الفولاذية للأنبوب ، بينما إذا انتقلت عملية الاحتراق الفجائي إلى انفجار ، فإن الأنبوب ينفخ إلى عدة قطع .

وحسب رأي Andreyev فإن المسحوق الأسود قد يحترق عند ضغط أقل من الضغط الجوي ويكون الاحتراق أكثر صعوبة كلما كان الضغط المحيط منخفضاً . إن حد الضغط الذي لا يزال عنده المسحوق الأسود يحترق هو 0.1 كغ / سم2 . ومن 2 – 30 ضغط جوي يكون اعتماد معدل الاحتراق على الضغط الذي يعبر عنه بالموازنة $U = 72\ P^{0.24}$ ، حيث U هي المعدل الخطي للاحتراق مقدراً بالـ سم / دقيقة و P هي الضغط مقدراً بالضغط الجوي .

تصنيع وتحضير المسحوق الأسود

المواد الخام

نترات البوتاسيوم :

يمكن الحصول على نترات البوتاسيوم من الترسبات الطبيعية في المناطق الحارة مثل سيلان ، مصر ، المكسيك ، الهند ، إيران وبعض المناطق في الاتحاد السوفيتي . وقد نشأ هناك كنتيجة لأكسدة للأحياء الدقيقة لمركبات النترو العطرية

ولتفاعل المنتجات مع المكونات القلوية للتربة . وعند تكريرها بواسطة التبلور ، كان نترات البوتاسيوم (وما يزال جزئياً يستخدم حتى الآن) من أجل تصنيع المسحوق الأسود . ففي بريطانيا على سبيل المثال ما يزال نترات البوتاسيوم يستخدم نسبياً والمصدر الوحيد له كان الهند .

وفي الوقت من الأوقات كان نترات البوتاسيوم يستحصل عليه من السماد والرماد والخشب . وهنا يتشكل نترات البوتاسيوم كنتيجة لعمليات الأحياء الدقيقة وتتبع بتفاعل مع كربونات البوتاسيوم .

كذلك فإن المخطوطات التي تعود لفترات تاريخية متنوعة نذكر انه تم جمع نترات البوتاسيوم من جدران الأقبية المتوضعة بجوار مجاري التصريف .

وبهذه الطريقة وعلى سبيل المثال تم الحصول على نترات البوتاسيوم في بولندا من أجل تصنيع المسحوق الأسود خلال تمرد عام 1830 و 1863 .

ومنذ منتصف القرن التاسع عشر بدأ تصنيع نترات البوتاسيوم من ملح البوتاسيوم التشيلي الحاوي على 20 – 35 ٪ م $NaNO_3$ وقد تم تكرير ملح البوتاسيوم التشيلي بداية من اجل زيادة محتوى $NaNO_3$ إلى 95 ٪ وبعد ذلك بتعريضه لتفاعل تبادلي :

$$KNO_3 + NaCl \rightleftharpoons NaNO_3 + KCl \quad (1)$$

يضبط التفاعل (1) في محلول مائي وعند درجات حرارة 100 ْم . ويتخذ الطريقة المطلوبة وذلك بسبب الاستقرارية الضعيفة لـ NaCl عند درجة الحرارة هذه . بعد ذلك يترسب كلور البوتاسيوم , وينتقل التفاعل بالتالي إلى اليمين . إن نترات البوتاسيوم المستحصل عليه هكذا يدعى ملح البوتاس المحوَّل

وهناك طريقة أخرى لتحضير KNO_3 والتي تعتمد على التفكك المضاعف بكربونات البوتاسيوم . وفي الوقت الحالي ، يستخدم التفاعل (1) على الأغلب من

أجل الحصول على نترات البوتاسيوم على الرغم من أن نترات الصوديوم المستخدم اليوم هي من أصل صناعي .

وهناك طريقة أخرى جديدة وتتألف من معالجة كربونات البوتاسيوم أو البوتاس الكاوي بثاني أكسيد النتروجين ويكون منهج التفاعل حسب التالي :

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_2 + HNO_3 \qquad (2)$$

$$HNO_2 + HNO_3 + 2K_oH = KNO_2 + KNO_3 + 2H_2O \qquad (3)$$

يعالج مزيج من نتريت البوتاسيوم ونترات البوتاسيوم بحمض النتريك من أجل أكسدة النتريت إلى نترات .

$$3KNO_3 + 2HNO_3 = 3KNO_3 + 2NO + H_2O \qquad (4)$$

وهناك طريقة أخرى من أجل تحضير KNO_3 مباشرة من KCl وقد استخدم حمض النتريك مؤخراً .

تستمر التفاعلات في درجات الحرارة ما بين 75 – 85 ْم وذلك حسب الموازنة التقريبية التالية :

$$4KCl + 5HNO_3 = NOCl + Cl_2 + 2H_2O + 4KNO_3 + HCl \qquad (5)$$

إن نترات البوتاسيوم المحضر بواسطة واحدة من هذه الطرق يكرر أي أنه تعاد بلورته من الماء بواسطة طريقة مختارة حسب الشوائب المعروف بوجودها في المنتج .

يتم تسهيل التبلور بواسطة التباين الكبير في ذوبانية نترات البوتاسيوم عند درجات حرارة عالية ومنخفضة (فهو يكون أكثر ذوبانية بمقدار عشر مرات في الدرجة 100 ْم أكثر مما يكون في الدرجة 10 ْ م) .

إن نترات البوتاسيوم المعد من أجل تحضير المسحوق الأسود يجب أن يكون ذو نقاوة عالية . أما عن المواصفات النوعية التقنية الخاصة بالمنتج الصناعي حسب المقاييس التي وضعها الاتحاد السوفيتي (Gost 1939 – 1943) فهي ملخصة في الجدول (81) .

TABLE 81

TECHNICAL SPECIFICATION FOR SYNTHETIC KNO_3 USED IN THE MANUFACTURE OF BLACKPOWDER (GOST 1939–43)

Requirements	Class	
	I	II
Appearance	white crystals	white crystals
Min. content of KNO_3, %	99.8	99.0
Max. content of moisture, %	0.1	0.2
Max. content of chlorides, calculated as NaCl, %	0.03	0.1
Max. content of carbonates, calculated as K_2CO_3, %	0.03	0.5
Max. content of water-insoluble substances, %	0.04	0.04
Max. content of substances insoluble in hydrochloric acid, %	0.005	0.02

قد تحتوي نترات البوتاسيوم المصنع من نترات البوتاسيوم التشيلي على بير كلورات البوتاسيوم ويود البوتاسيوم واللتين تعتبران مادتين هامتين وذلك لأنهما تزيدان من حساسية المسحوق الأسود للارتطام والاحتكاك . ولقد حدثت العديد من الانفجارات خلال تصنيع المسحوق الأسود ، وقد كان سبها وجود هذه الأملاح في نترات البوتاس ، على الرغم من أنه لم يُؤكَد اختبارياً وتجريبياً أن الخلطات الصغيرة من $KClO_4$ تزيد من حساسية المسحوق الأسود للارتطام والاحتكاك . ولذا فمن أجل الحصول على نترات البوتاسيوم الآمن والمصنّع من نترات البوتاسيوم التشيلي ، يجب ألا تحتوي على بير كلورات واليوديت بكميات قابلة للكشف تحليلاً .

نترات البوتاس التشيلي :

هناك بعض النماذج من المسحوق الأسود المستخدمة من أجل التفجير والتي تحتوي على الصوديوم بدلاً من نترات البوتاسيوم . وأحياناً يدعى مثل المزيج بنترات البوتاسيوم الانفجاري, وهو يعتبر مادة رخيصة من مواد المسحوق الأسود . إن ميزات وصفات ملح التشيلي كعامل أكسدة يكمن في حقيقة أنه يحتوي وزنياً أكسجين أكثر من نترات البوتاسيوم . ومساوئه تبدو في قابليته للاسترطاب العالية نسبياً على الرغم من أن سبب هذا هو وجود ملح الكالسيوم وذلك لأن نترات

الصوديوم النقية كيماوياً يكون مسترطباً بشكل ضئيل وحسب المقاييس السوفيتية Gost 828 - 41 فإن نترات الصوديوم اللازمة لتحضير خلطات المسحوق الأسود يجب ألا تحتوي أقل من 98 ٪ من $NaNO_3$ وأقل من 2 ٪ رطوبة .

الكبريت :

من أجل تصنيع المسحوق الأسود يجب أن يكون الكبريت المستخدم ذو نقاوة عالية ، ومكرراً بواسطة التقطير . وعادة يقطر الكبريت الخام (والذي يحتوي عادة على 2 – 5 ٪ من الشوائب) من المعوّجات المسخنة إلى درجة الحرارة 400 ْم يجب أن يحتفظ بالمستقبل في درجة حرارة فوق 115 ْم (120 – 130 ْم) أي فوق درجة انصهار الكبريت (114 – 115 ْم) وتحت هذه الشروط والظروف يتكثف ناتج التقطير إلى سائل والذي يصب على شكل قوالب .

وهذه الصيغة الوحيدة للكبريت الملائمة من أجل تحضير وتصنيع المسحوق الأسود . إن كانت درجة حرارة المستقبل منخفضة فإن الكبريت المقطر من المعوّجة يتكثف كزهر كبريت والذي يحتوي دوماً على القليل من SO_2 وحتى كميات ضئيلة من H_2SO_4 (تتأكسد المادة بسهولة وذلك بسبب نطاقها السطحي الكبير جداً) .

إن الكبريت بهذه الصيغة يكون مسترطباً بشكل ضئيل وحمضياً ومن غير الملائم استخدامه من أجل تصنيع وتحضير المسحوق الأسود .

الفحم النباتي أو الحيواني :

من المهم جداً اختيار نموذجاً ملائماً من الخشب من أجل تصنيع وتحضير الفحم النباتي المستخدم في المسحوق الأسود . ويجب أن يكون ناعماً ولكن ليس راتنجياً ويجب أن يحضّر من الخشب الأبيض لأشجار مثل : الحور ، الصفصاف ، جار الماء ، (الحور الرومي) والبندق ... الخ .

وقبل الكربنة يجب أن يُزال لحاء الشجر وأن يقطع إلى قطع صغيرة بثخانة 10 – 30 ملم ، وفي بعض البلدان حيث القنب يكون متوفراً بكثرة ، يستخدم هذا

النبـات مـن أجـل صـنع وتحضـير الفحـم النبـاتي أو الحيـواني . توضـع المـادة المطلوب كربنتها فـي معوجـة ذات حديد صـفحي ويبلـغ قطرها تقريباً 1 م وبطـول 1.5 – 3 م ، وتسـد إحـدى نهايتهـا بغطـاء كتـيم للهـواء والأخـرى تكـون مجهـزة بمسرب من أجل المنتجات الغازية للتقطير . وعادة تحترق هذه النواتج .

إن احتراق CO يكون هاماً وبشكل خاص وإلا فإنه قد يسمم الجو . تسخن المعوجات إما بواسطة غازات العادم أو بواسطة البخار المسخن بإفراط . تستمر عمليـة الكربنـة لمـدة 3 – 8 سـاعات وذلـك بالاعتمـاد علـى بنيـة وتركيـب الفرن والمعوجـة ، وعلـى درجـة الحـرارة ونمـط المـادة الواجب كربنتها . بعد إجراء الكربنـة تؤخذ المعوجة من الفرن ويسمح لها أن تبدد (والمسرب يكون مغلقاً) يبعد الفحم النبـاتي عن المعوجـة عندما يكون بـارداً وذلـك لأن الفحـم النبـاتي السـاخن يشـتعل بسـهولة . يجـب ألا يطحـن الفحـم النبـاتي حتـى اليـوم الرابـع من انتهـاء إبعـاده عن المعوجة وذلك لأن الفحم النباتي يكون حديثاً وطازجاً جداً قد يحترق خـلال الطحـن . وهناك ثلاثة نماذج من الفحم النباتي والمستحصل عليها بالاعتماد على درجة حرارة الكربنة (الجدول 82) .

TABLE 82

TYPES OF CHARCOAL

Type	Temperature of carbonization °C	Content of C %
"Cocoa" (red)	140–175	52–54
Brown	280–350	70–75
Black	350–450	80–85

في بعض الخلطات من نموذج المسحوق الأسود وخاصة تلك المعدّة من أجل أغراض تعدينية ، يستبدل الفحم النباتي جزئياً أو كلياً بأسود الكربون ، الفحم البنـي ، الزفت من قطران الفحم ، قطران الفحم نفسه ، نفتالين ، بـارافين ، لحـاء الشجر ، السيليلوز أو جريش الخشب ، النشـاء ، الراتنج ... الـخ . وهكذا يستحصـل علـى

خلطات بميزات مشابهة لميزات المسحوق الأسود . وعادة تحترق ببطء ويكون من الصعب اشتعالها .

طحن وسحق المكونات :

يتألف تصنيع وتحضير المسحوق الأسود من الخلط الكامل والشامل للمكونات المسحوقة جيداً من أجل الحصول على حجم الجزيئات المطلوب وكذلك الكثافة . إن المسحوق الأسود السريع الاحتراق يكون على شكل حبيبات ناعمة ودقيقة بينما يكون للمسحوق الأسود البطيء الاحتراق حبيبات ذات كثافة أعلى . وتتألف عملية التصنيع أو التحضير من العمليات التالية :

(1) طحن المكونات .

(2) خلط المكونات .

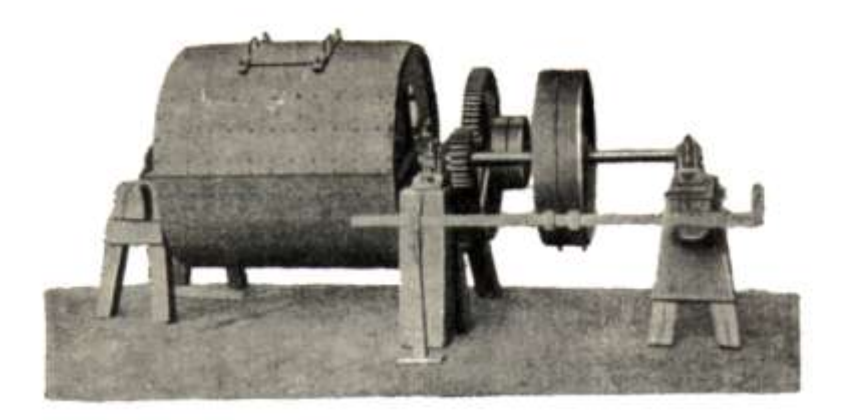
(3) الضغط .

(4) الانتهاء (التجفيف ، الصقل ، الغربلة) .

إن طرق التصنيع والتحضير تعتمد على اتجاه التطور التقليدي في مصنع ما أو بلد ما . إن التنوع في الطرق ينشأ من حقيقة أن تصنيع وتحضير المسحوق الأسود يكون خطراً بشكل عالي بحيث تبعت العديد من البلدان طرقاً خاصة بالتقليل من الأخطار . وعلى الرغم من ذلك ، هناك بعض الطرق المتفق عليها يمكن طحن مكونات المسحوق الأسود بواسطة طريقتين :

(1) إما أن يطحن كل مكون على حدا .

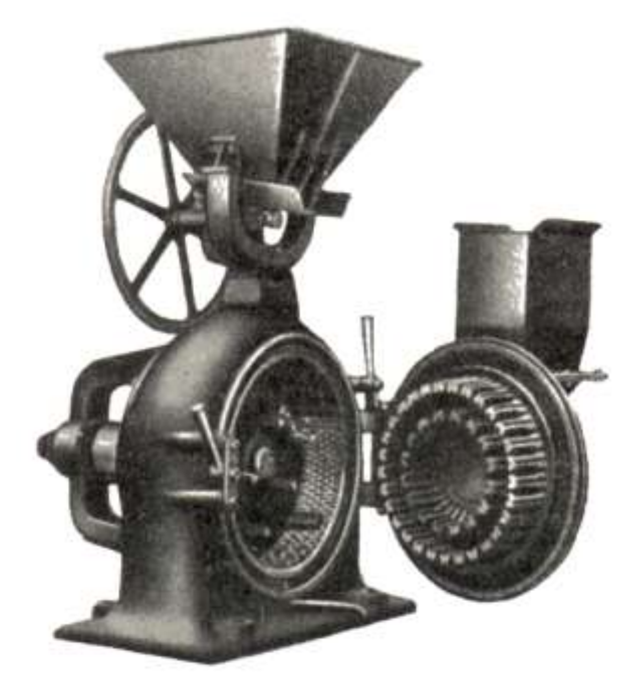
(2) أو أن يطحن كل مكونين معاً مثل : الفحم النباتي مع الكبريت ، الفحم النباتي مع نترات البوتاس .



الشكل 88

إن نتـرات البوتاسـيوم (المخفـف فـي درجـات حـرارة تتـراوح مـا بـين 100 – 110 ْم) إن كـان ذلك ضـرورياً تطحن إما فـي مطـاحن كرويـة وذلك باستخدام كرات حديدية (الشكل 88) ، أو في مطاحن قرصية (الشكل 89) أو في أجهزة سحق .

عـادة يتم سحق الفحم النبـاتي إمـا فـي طـواحين كرويـة أو فـي أجهزة سحق . يطحن الكبريت بآلـة مشابهة ولكن فـي بعض البلدان قد تستخدم رحى حديـة أ و اسطوانة تسوية . وبما أن الكبريت تتم كهربته بقوة عند الطحن ، فإنه مما ينصح به هو إضافة كمية ضئيلة من نترات البوتاس إليه لزيادة موصليته الكهربية وتقليل خطر انفجار غبار الكبريت المعلق في الهواء .

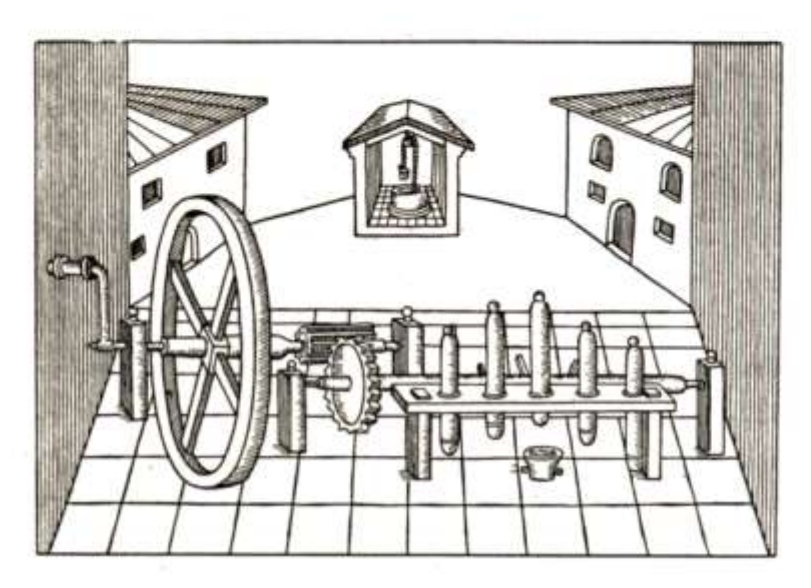


الشكل 89

وحتى عام 1881 كانت مثل هذه الانفجارات الغبارية شائعة ومعروفة . ولنفس السبب فإن كل التجهيزات و المعدات المستخدمة من أجل الطحن وخاصة تلك المخصصة من أجل سحق الفحم النباتي والكبريت يجب أن تكون مؤرضة جيداً . وحتى نهاية القرن الثامن عشر تم طحن مكونات المسحوق الأسود في هاون خشبي أو حجري والذي يكون مجهزاً بمقود قوي (الشكل 90) .

لقد كانت الطاقة الإنتاجية لمثل نواقل الحركة هذه طبعاً منخفضة ، وقد استخدمت كذلك من أجل خلط كتلة المسحوق ولكن ثبت أن هذا خطر أيضاً وفي بلدان عدة (مثل بريطانيا العظمى) وقد تم منعه بالقانون (حوالي 1772) وفي بعض البلدان (فرنسا وسويسرا) يعتقد أنه من الخطورة صحن الفحم النباتي والكبريت بشكل منفصل أكثر من خطره إن طحنت المادتين معاً وبالنسب الصحيحة . كذلك يطحن نترات البوتاس مع الفحم النباتي وذلك لأن إضافة مثل هذه المزيج إلى مزيج من الفحم والكبريت يعتقد أن يكون أكثر أمناً من إضافة

نترات البوتاس لوحدها وذلك إن كانت نسبة الفحم النباتي إلى نترات البوتاس في المزيج المضاف لا تزيد عن 1 : 15 .



شكل 90

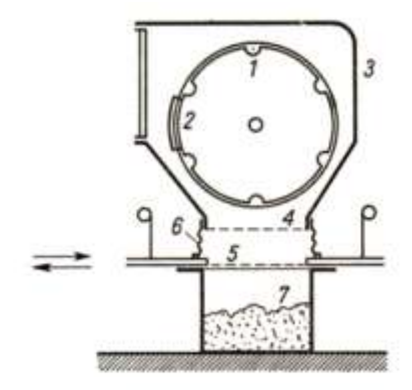
وهكذا فقد ظهر في فرنسا ما يسمى بالثنائيات (أي الخلطات مكونة من مادتين مكونتين) .

خليط ثنائي العنصر والحاوي على الكبريت (الكبريت مع الفحم النباتي) .

خليط ثنائي العنصر والحاوي على نترات البوتاس (نترات البوتاس مع الفحم النباتي) .

خليط ثنائي العنصر من الفحم النباتي مع الكبريت أو مع نترات البوتاس أو لكونها حساسة للارتطام والاحتكاك فإنها تحضر في مطاحن كروية حديدية مؤلفة من براميل (بقطر 1.2 م وبطول 1.5 م) وبكرات برونزية .

تجهز الاسطوانات والبراميل (الشكل 91) بداخلها بحدبات (1) والتي تزيد من فعالية وكفاية الخلط والطحن للكرات البرونزية .



الشكل 91

تجهز البراميل والاسطوانات على سطحها الأسطواني ببوابة (2) من أجل التحميل والتفريغ . ولمنع إنفلات الغبار إلى داخل المبنى فإنه يغلق بإطارات وأغلفة قصديرية (3) ، مع قمع من أجل التفريغ في نهايته السفلى . يغلق فم القمع بغربال ثابت خشن (4) وغلى الأسفل من هذا هناك غربال متحرك دقيق (ناعم) (5) وبحيز فسحة تصل إلى 0.65 . يوصل الغربال (5) بفوهة القمع بواسطة كم جلدي (6) . تتراوح شحنة الاسطوانة من 80 إلى 180 كغ .

الخلطات الثنائية العنصر الحاوية على الكبريت :

الكبريت 50 كغ .

الفحم النباتي 35 كغ .

الخلطات الثنائية العنصر الحاوية على نترات البوتاس :

نترات البوتاس 155 كغ .

الفحم النباتي 10 كغ .

وبالإضافة إلى ذلك تحمّل 100 – 150 كغ من كرات البرونز وبقطر 8 – 15 ملم إلى داخل الاسطوانة والتي تدوَّر بمعدل 18 – 20 دورة لكل دقيقة تخلط الخلطات الثنائية العنصر وتطحن لمدة 4 – 6 ساعات وبعد ذلك تتوقف الاسطوانة ويفتح الباب وتصب المحتويات بواسطة التدوير البطيء .

تحتجز الكرات الغربال (4) بينما تسقط المادة المغربلة عبر الغربال (5) إلى العبوة القصديرية (7) والتي تغلق وتسد بشكل كتيم ومحكم .

يجب أن تستخدم البراميل المنفصلة من أجل تحضير الخلطات الثنائية العنصر، ويجب أخذ الحذر والحرص لضمان والتأكد من أن العبوة الخاصة بخليط الكبريت محكمة السد والإغلاق وإلا فإن الكبريت الذي يطحن بشكل ناعم ودقيق ويسخن عند الطحن قد يتأكسد وحتى أنه يشتعل عند التماس مع الهواء .

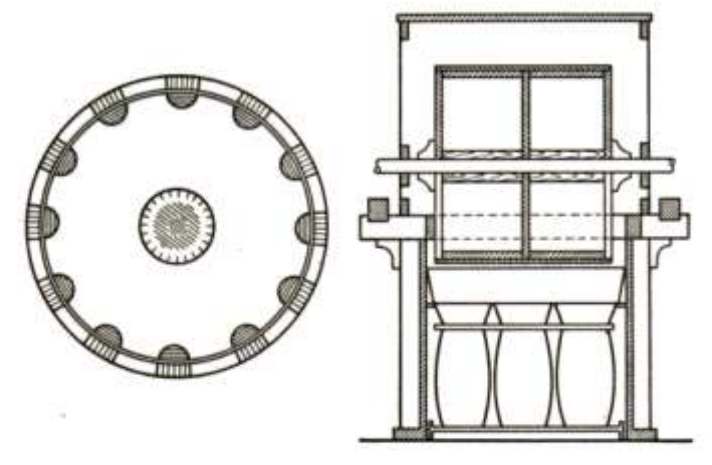
وفي المصانع الألمانية في Spandau ، Hanau ، Ingolstadt و Gnaschwitz تم تحضير نترات البوتاسيوم المطحون ، الفحم النباتي المسحوق وخليط من كميات متساوية من الكبريت ونترات البوتاسيوم في عمليات منفصلة

خلط المكونات :

إن خلط المكونات الثلاثة هي واحدة من العمليات الخطرة في تحضير وتصنيع المسحوق الأسود ، وإن تطلب الأمر إنتاج المسحوق الجريش من أجل أغراض متعلقة بالصواريخ النارية ، أو من أجل البادئ ، يكون الخلط في الاسطوانة كافياً. ومن أجل تصنيع المسحوق المحبب أو المكوّر (على شكل كريات) ، يجب خلط المكونات في رص حدّية ، على الرغم من أن البراميل أحياناً والتي تكون مزودة بكرات خشبية قد تستخدم .

الخلط في الأسطوانة (البراميل) :

عند خلط مكونات الثلاثة من أجل الحصول على مسحوق جريش ، تستخدم اسطوانات خشبية بقطر 1.5 – 1.7 م في براميل مزودة بحدبات خشبية تمكّن الحدبات الاسطوانات أو البراميل من الدوران بسرعة 17 – 19 دورة لكل دقيقة وبدونهم سوف تزداد السرعة إلى 25 – 26 دورة لكل دقيقة . وعند اكتمال عملية الخلط يرفع غطاء المخرج والذي يغطى بغربال ، تُخرج المحتويات بواسطة التدوير ببطء للبراميل وتغربل عبر الغربال .



الشكل 92

إن مثل هذا المزيج يكون جاهزاً للاستخدام في مجال صناعة الصواريخ النارية . وفي بعض البلدان يتم الخلط الأسطواني كخطوة مبدئية وتسبق العجن في رحى حدية . وفي بعض البلدان ترطب المكونات الثلاثة بنسبة 8 – 10 ٪ من الماء وبعد ذلك تمزج في براميل خشبية وبكرات خشبية (الشكل 92) . تقدم الكمية المطلوبة من الماء إلى الاسطوانة (البراميل) بواسطة أنبوب خاص

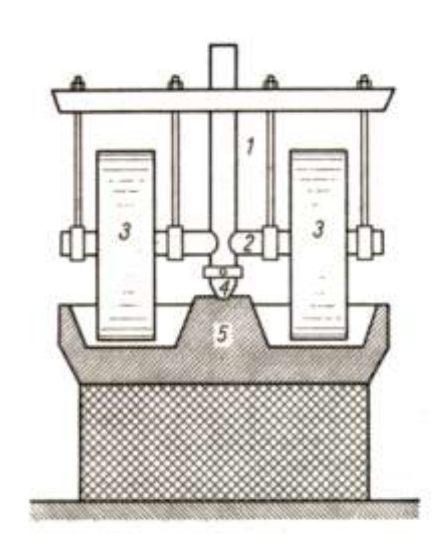
وبعد أن يزال ويبعد عن البراميل ، تضغط الكتلة الرطبة على شكل أقراص بنفس طريقة المنتج الناتج عن الرص الحدّية .

الخلط والمزج في الرص الحدّية :

تتألف الرص الحدية (الأشكال 93 و 94) من دولابين ثقيلين من الحديد الصب (500 – 600 كغ) وبقطر 1.5 م وعرض 0.5 م . تدور الدواليب حول عمود أفقي مربوط بواصل (دبرياج) ذو محور عمودي (1) وذلك لتمكين الواصل (2) من الانخفاض أو الارتفاع مع الدواليب المعلقة (3) .

يوصل المحور الأفقي بالتناكب عكس سطح الارتكاز (4) المتوضع في وسط الصينية الحديدية (5) . بالقرب من الدواليب وعلى طول المحور الأفقي يكون هناك ثلاثة كاشطات برونزية والتي تدفع المزيج تحت الدواليب (

الكاشطات قرب الدواليب تدفع المادة باتجاه منتصف الصينية وهي كذلك على طول المحور الأفقي ، تدفع المادة بعيداً عن مركز ومنتصف الصينية) . وبهذا يتم تجريف المادة بشكل مستمر تحت الدواليب الدوَّارة يمكن تنظيم المستوى الذي ثبتت عنده الكاشطات وقد تدور الدواليب حول المحور الأفقي عند سرعتين سرعة عالية تقدر بـ 10 – 15 دورة لكل دقيقة وسرعة منخفضة تقدر بـ $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ دورة لكل دقيقة , وكإجراء من كل العزقات (الصمولات) والأجزاء الأخرى والتي يمكن أن تتفك بواسطة الحركة المستمرة ، تثبت بواسطة تيلة مشقوقة بسلك نحاسي وذلك لمنعها من السقوط في كتلة المسحوق الأسود وبهذا يحدث الانفجار .



الشكل 93



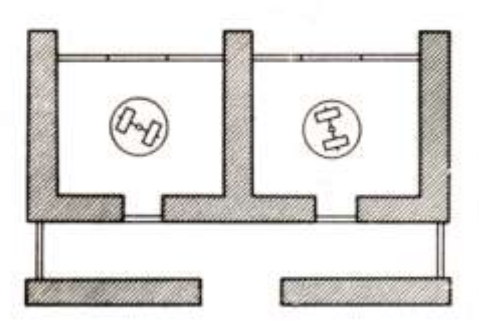
الشكل 94

ولمنع كهربة الشحنة يجب لان تكون المعدات و التجهيزات مؤرضة جيداً . وبالقرب من المحور الأفقي للرص الحدية ، يكون هناك أنبوب من أجل تلقيم الشحنة بالكمية الضرورية من الماء . وفي المصانع الحديثة ، يتوضع صهريج تخزين الماء والحنفية التي تنظم جريان الماء في غرفة مجاورة والتي يشغّل منها الجهاز .

وخلال الخلط ، يجب ألا تكون الفجوة بين سطح الدواليب والصينية أقل من 4ملم ، وذلك لتجنب خطر الإمساك . تُنظم هذه الفجوة حسب حجم الشحنة وكثافة الخليط اللازم والمطلوب . وكلما كانت الكثافة المرغوبة عظيمة كلما كانت الفجوة أقل ، وبالتالي فإن ضغط الدواليب على الخليط يكون عندئذ أعلى .

لم يُعرف مبدأ الخلط بواسطة دواليب معلقة حتى نهاية القرن التاسع عشر وقبل ذلك كانت عملية العجن في الرحى الحدية عملية خطرة في تصنيع المسحوق الأسود .

ولقد تم تقديم صينيات خشبية في بعض المصانع لزيادة الأمن والسلامة ، إلا أنها تلاشت بسرعة كبيرة . وفي بعض المصانع ، حرم استخدام الرحى الحدية التي تسبب انفجارات طارئة بشكل كامل وذلك لصالح الخلط بالاسطوانات ، كما تم تقديم الرحى الحدية مرة ثانية في أمثلة مصانع عديدة . إن مخطط بناء المصنع الذي تعمل فيه الرحى الحدية موضح في الشكل 95 .



الشكل 95

لقد كان البناء على شكل بناء (تصميم blow – out) أي أن الجدران الثلاثة تكون قوية ومتينة والجدار الرابع مع السقف يكون بوزن خفيف مع الباب تُوضع رحى حدية واحدة في كل مقصورة ، هناك كذلك غرفة المحرك التي توضع فيه المحركات وأجهزة نقل الحركة (عادة يكون للرحى الحدية مقود علوي يشتمل

على ترس مخروطي) وهناك نافذة من الجدار المحاط بألواح ثخينة والتي من خلالها يشغل العامل الرحى الحدية ويمكن من خلال مراقبة سير الآلة .

عن المفاتيح التي تنظم سير الرحى الحدية والمحبس الذي يضبط تدفق الماء يجب أن يكون ممنوعاً ما عدا الدخول من أجل التحميل والتفريغ للمواد . ويجب ارتداء أحذية خاصة توضع عند الباب وذلك لمنع الرمل من أن يحمل من الخارج . وعندما تعمل الرحى الحدية بسرعة عالية لا يكون هناك سماح بالدخول لأي كان الغرض من ذلك .

يستمر الخلط حسب الطريقة التالية : تطحن المكونات ، بشكل منفصل أو بشكل ثنائي وتوزن في صناديق خشبية أو براميل مزودة بقبضات – كلاّب وتتبع بإضافة نسبة 8 ٪ من الماء (10 ٪ في أيام الصيف الحارة والجافة) وتخلط بواسطة اليد وبقضيب خشبي ، تنتشر المادة الرطبة فوق صينية الرحى . يجب ألا تكون ثخانة طبقة المادة أقل من 1 سم .

بعد ذلك توضع الدواليب في حالة حركة وتزداد السرعة الدوارة للمحور الأفقي بشكل تدريجي بحيث تتم الدحرجة (الدلفنة) بحركة ناقلة زاويّة وهكذا تقوم الدواليب بالعجن ، الطحن والخلط للمواد وفي نفس الوقت تضغط بواسطة حمل السكون . وبسبب الاحتكاك ترتفع درجة الحرارة إلى 30° م ويتبخر الماء لذا يجب تقديم إضافة أخرى من حين لآخر أي كلما بدأت الكتلة بتشكيل الغبار الذي يشير إلى سقوط في المحتوى المائي يصل إلى 2 – 4 ٪ . إن توقفت الدواليب عن الدوران حول محورها ، يمتد الاحتكاك ما بين سطح الدواليب والمزيج والذي بعيداً عن مسألة خفض كفاية وفعالية الرص ، قد يؤدي إلى اشتعال المزيج (أي بعد أن يجف السطح) . ولمنع حدوث هذا ، تعدّل الرص كي تعمل بسرعة بطيئة (وهذا إجراءاً من تماما ً) .

يّدخل الجلد بين الدواليب والمزيج المعجون وبضغط الدواليب على الطبقة المثخنة ، يزداد الاحتكاك وتبدأ الدواليب بالدوران ، قد يبعد الجلد ويشغل الرحى لتعمل بحركة ذات سرعة عالية .

إن تشغيل الرحى أمر مكلف جداً وذلك لأنها تستهلك الكثير من القدرة ، ويجب أخذ الحذر والحيطة عند تشغيلها كما يجب أن تعمل لأقصر وقت ممكن ، و يستحصل على الكثافة العظمى للمادة بعد مرور 1 – 5 ساعة كما أن العجن الإضافي يقلل من كثافة المزيج حتى تبلغ الحد اللازم والمطلوب .

ويعطي Escales الأرقام التالية التي تميز تأثير أمد العجن على كثافة المنتج (وذلك حسب البيانات المستحصل عليها من مصنع المسحوق في Spandau)

.

أمد العجن	الكثافة
1 ساعة و 48 دقيقة	1.63
2 ساعة و 40 دقيقة	1.42
5 ساعة و 24 دقيقة	1.36
7 ساعة و 12 دقيقة	1.36

والمعطيات الفرنسية تكون إلى حد مختلفة (باسكال) وهي :

أمد العجن	الكثافة
مسحوق التعدين 30 دقيقة	1.57
مسحوق عسكري f_3 2 – 2.5 ساعة	1.47
مسحوق رياضي (78 ٪ نترات بوتاس 1.5 ساعة)	1.725
مسحوق رياضي (78 ٪ نترات بوتاس 5 ساعة)	1.80

وإن تمت غربلة الغبار خلال العمليات الأخيرة ، فإنه يعاد استخدامه من أجل العجن وقد تختصر العملية وذلك لأن المادة قد عجنت للتو . ويتم العجن بمحتوى رطوبة يقدر بـ 2 – 4 ٪ .

الضغط :

بعد أن يتم ويكتمل العجن تضغط الكتلة لتشكل أقراص مضغوطة والتي تجفف بعد ذلك . وهذه الأقراص تتميز بأنها قاسية وتعطي صدع محاري الشكل ويتم الضغط إما :

(a) بنفس الرحى الحدية .

أو (b) في ضاغط هيدروليكي .

الضغط بواسطة الرحى الحدية :

يتم الضغط بالرحى الحدية في فرنسا ويتم بواسطة رفع Scrapers بعد أن يكتمل الخلط والمزج ، مع بقاء الرص في حالة حركة بطيئة . تقوم الدواليب بعجن الكتلة والتي لم تجرف (تجمع) بواسطة Scrapers . وهكذا فإن المادة المستحصل عليها تكون على شكل قرص مضغوط قاسي والذي يجفف هوائياً في درجات حرارة تتراوح من 20 إلى 30°م .

الضغط بواسطة الضاغط الهيدروليكي :

تنشر الكتلة الرطبة من المسحوق والمبعدة عن الرحى الحدية على شكل طبقة مستوية تصل سماكتها إلى 9 سم فوق صفائح برونزية أو نحاسية . وهكذا فإن طبقات متعددة تتراكب فوق بعضها البعض بضاغط يتراوح من 25 إلى 35 كغ / سم^2 كما في الشكل (96) لمدة 30 – 40 دقيقة ، وعند هذا الضغط تصل كثافة الحبيبات المستحصل عليها إلى 1.7 . وبتطبيق الضغط 100 – 110 كغ / سم^2 لمدة 1.5 – 2 ساعة يمكن التوصل إلى الكثافة 1.8 .

يجب التعامل مع صمامات الضاغط ضمن مسافة أمان معينة ، من خلف جدار واقٍ مبني بقوة ومتانة ، وذلك لأن الضغط يشتمل على بعض الخطر إذ أن حركة إمالة (انزلاق) طفيفة تحت تأثير الضغط العالي وقد تؤدي إلى انفجار . وبعد الضغط ، تجفف الأقراص المضغوطة كما ذكرنا أعلاه .



الشكل 96

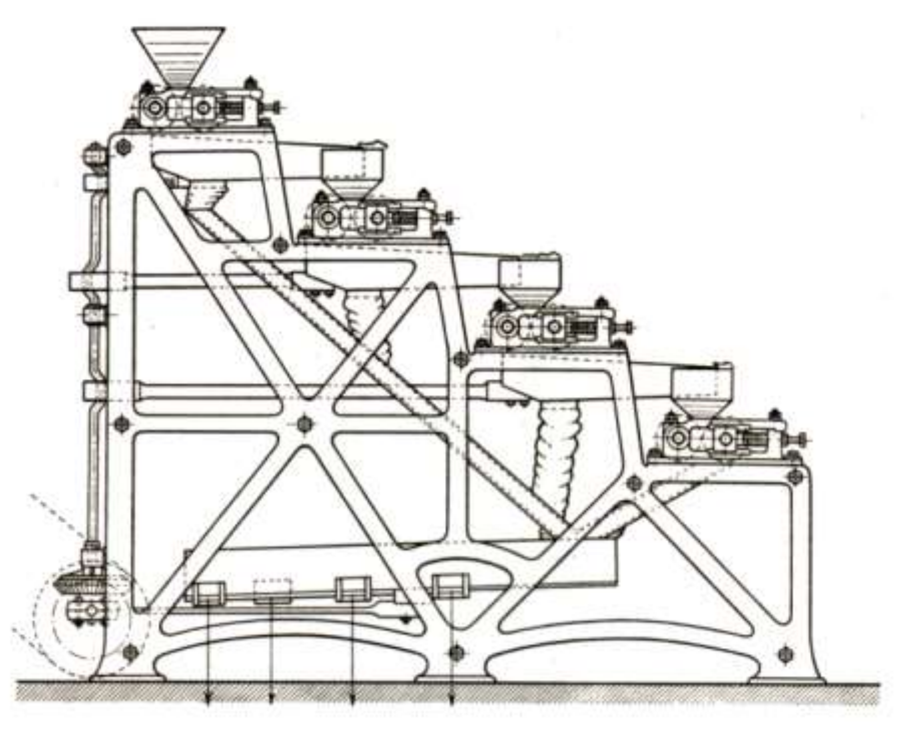
التحبيب Corning :

يتم التحبيب بواسطة تكبير الأقراص المضغوطة إلى حبيبات ، ويتم هذا عادة في مطاحن تحبيب مدلفنة . وما تزال تستخدم مطاحن التحبيب الأسطوانية إلا أن ذلك يكون قليلاً . وبالنسبة لبعض النماذج من المساحيق ذات الاحتراق السريع ، فإنه يطبق ويستخدم التحبيب المتحد وذلك باستخدام حبيبات من مطحنة التحبيب مع مسحوق الجريش (التحبيب) .

مطحنة التحبيب **المدلفنة :**

تكسر الأقراص المضغوطة المجففة بواسطة مدقة (مطرقة خشبية الرأس إلى كتلة أصغر وتُرمى بشكل مستمر في مطحنة التحبيب (الشكل 97 و 98) والمؤلفة من أزواج متعددة من الاسطوانات (الدلافين) البرونزية موضوعة مرتبة بعضها فوق بعضها .

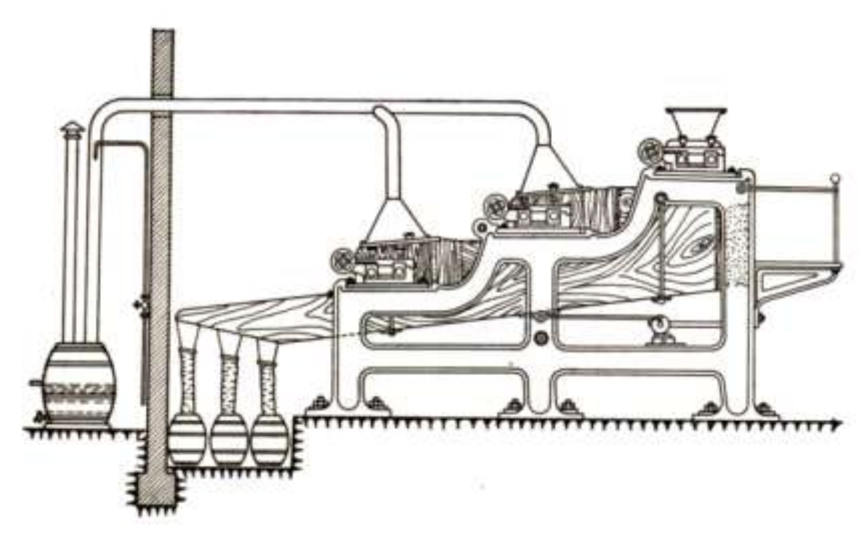
وبعد أن تسحق ما بين الزوج العلوي من الاسطوانات والمادة التي تمر عبر غربال أتوماتيكي والتي تفصل الغبار . تسحق القطع الخشبية بواسطة الزوج التالي من الدلافين والتي تعمل بسرعة منخفضة وأبطئ وذلك لتشكيل حبيبات أصغر تكرر هذه العملية من الغربلة والسحق بالسلسلة التالية من الدلافين والغرابيل وذلك حتى تعطي المادة الناتجة عن الزوج الأخير من الدلافين الحبيبات بحجم المطلوب. وأي حبيبات ما زالت كبيرة جداً يُعاد تدويرها .



الشكل 97

تمتد الغرابل المصنوعة من النحاس الأصفر تحت الدلافين على إطارات بحيث يمكن أخذها بسهولة إن كان ذلك ضرورياً واستبدالها بغرابيل ذات حجم شبكي مختلف . تحاط الغرابيل واسطوانات الدلفنة في إطار خشبي رقائقي وذلك لمنع انفلات وتسرب الغبار وأحياناً تركب ماصات الغبار (الشكل 98) وبما أن

عملية التحبيب تكون خطرة ، فإنه لا يمكن الوصول للمطحنة بينما تكون الآلات في حالة عمل . وفي المصانع الحديثة يتم التحميل بواسطة وضع أنبوب التلقيم لقادوس الشحن فوق مطحنة التحبيب في صندوق منفصل والمحمي بواسطة عائق مصنوع من خرسانة مسلحة بالحديد .



الشكل 98

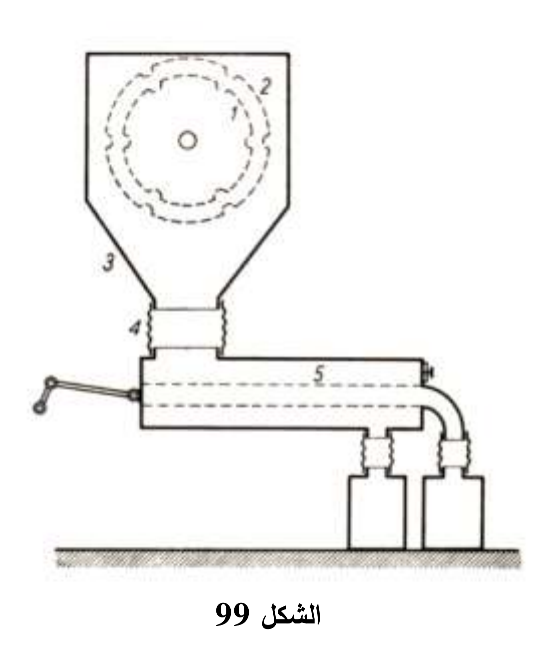
إن مطاحن التحبيب يجب أن تكون مؤرضة جيداً . والخطر سوف يكون عملياً عظيماً وذلك إن دخلت أجسام غريبة مثل قطع معدنية أو مسامير بين دلافين السحق . إن وجود مثل هذه الأجسام في مطحنة التحبيب قد سبب العديد من الانفجارات .

مطحنة التحبيب الأسطوانية :

تتألف المطحنة الأسطوانية (الشكل 99) من برميلين متحد المركز وهما (1) و(2) ويبلغ قطر كل منهما 1.15 و 1.25 م , ومصنوعان من شبكة من النحاس الأصفر الممتدة فوق إطار خشبي وبأضلاع خشبية في الداخل . إن البرميل الداخلي (1) يكون مصنوعاً من شبكة شبكية بقياس 7.5 ملم بينما البرميل الخارجي (2) يكون مصنوعاً من شبيكات أصغر مطابقة لحجم الحبيبة المطلوب .

توضع الاسطوانات في إطار مصنوع من الخشب الرقائقي (3) ويربط الإطار بغرابيل هزازة (5) بواسطة كم جلدي (4) وأحجام الشبيكات للعديد من أحجام الحبيبات (والذي يستدل عليه بعدد الحبيبات لكل غرام ، هي :

حجم ثقوب الغربال (ملم)		عدد الحبيبات لكل غرام
1	II	
1.6	1.2	950 – 650
1.2	0.8	3000 – 2000
Silk muslin		30.000 – 20.000



الشكل 99

إن الأقراص المضغوطة المكسرة إلى أجزاء صغيرة بواسطة مدقة ، تحمّل بشكل مستمر عبر فتحة في البرميل بالقرب من المحور . وبينما يدور البراميل تتكسر الجزيئات حتى يستحصل على الحبيبات بالحجم المطلوب والمرغوب ، بعد ذلك تفصل بواسطة الغرابيل .

التحبيب في البراميل :

في بعض البلدان (مثل فرنسا) يتم تصنيع المسحوق الأسود ذو الاحتراق السريع والكثافة المنخفضة والمستخدم في التعدين والمناجم بواسطة تحبيب المسحوق المجروش والمرّطب . وفي عملية التحبيب ، يستخدم برميل خشبي بقطر 1.6 م وطول 0.6 م ويؤخذ عدد محدد من حبيبات المسحوق من مطحنة التحبيب وترطب إلى حد 10 ٪ من محتوى الماء مع المسحوق المجروش المنتج وذلك بواسطة خلط المكونات الثلاثة ، بعد ذلك تصب وتسكب في برميل .

وبينما يدور البرميل يلتصق المسحوق المجروش بسطح الحبيبات ليشكل حبيبات كروية . تستخدم مطارق خشبية خارجية لمنع الكتلة من الالتصاق بالسطح الداخلي للبرميل ، تسخن الكتلة بواسطة الاحتكاك ويتبخر جزء من الماء، مما يصلّب الحبيبات . يغربل المسحوق التحبيبي للحصول على حبيبات بحجم يتراوح ما بين 3 – 6 ملم . يعاد تدوير الحبيبات غير المرغوبة والحبيبات ذات الحجم الزائد في مطحنة التحبيب وتحبب ثانية .

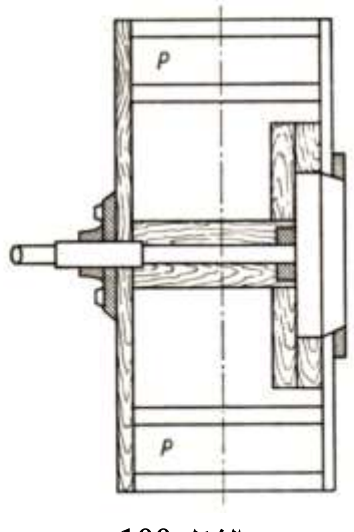
الانتهاء :

يتم الانتهاء من المسحوق الناتج عن مطحنة التحبيب وتتألف هذه العملية من صقل ، التجفيف وتصنيف الحبيبات ، وإن تطلب الأمر استخدام اسطوانات (مسحوق انفجاري من نموذج ألماني) فإنه عملية الانتهاء تقتصر على ضغط الحبيبات على شكل أسطواني .

الصقل ، التجفيف والتصنيف :

بعد إجراء التحبيب يكون للحبيبات سطح خشن وغير منتظم والذي يمنعها من التدفق بشكل حر ومن ملئ الفراغ بدون شواغر ، وبالتالي فإن كثافتها تكون منخفضة نسبياً . وللتغلب على هذا ، تُصقل حبيبات المسحوق وبهذا تكتسب سطحاً ناعماً أملس .

إن المسحوق الناتج من مطحنة التحبيب والذي يُعرض للصقل يحتوي على 1.5 – 3 ٪ (حسب البيانات الألمانية) أو 4 ٪ (حسب البيانات الفرنسية) من الرطوبة .



الشكل 100

إن البراميل الدوارة العدّة للصقل تبنى بشكل مماثل لما هو موضح في الشكل 92 ، وقد تكون مصنوعة من الجلد الممتد على إطار خشبي (الشكل 100) إن معدل دوران الاسطوانة والذي يعتمد على أبعادها يبلغ 7 – 6 دورة لكل دقيقة (البراميل الأصغر تدور بسرعة أكبر وذلك للوصول إلى السرعة المحيطة المطلوبة . يمكن شحن البرميل بـ 100 – 240 كغ من المسحوق .

بداية يتم العمل بباب جانبي مغلق بحيث يبقى المسحوق بحالة رطوبة كافية مما يسهل عملية الصقل ، بعد مرور بضعة ساعات تضاف نسبة 1.0 – 0.5 ٪ من الغرافيت إلى الشحنة ويستمر الصقل لمدة عدة ساعات أخرى ، يملأ الفراغات والثقوب في سطح الحبيبات ويغطيهم بطبقة رقيقة ، معطياً لهم البريق اللمعان المميز .

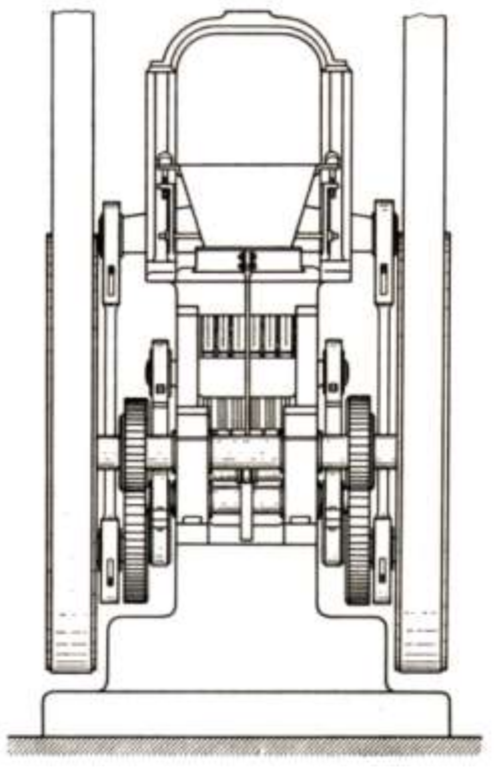
وخلال الساعات الأخيرة من الصقل يفتح الباب الجانبي في البراميل بحيث تنفلت بعض الرطوبة . تستمر كامل عملية الصقل لمدة 4 – 24 ساعة بحيث

تتسكب بسهولة وتملا بالاعتماد على نموذج ونوعية المسحوق تكون الحبيبات المنتهية ملساء جداً بحيث تتسكب بسهولة وتملأ الفراغ بشكل أفضل من المنتج غير المصقول . وكذلك فإن المسحوق ذو الحبيبات الدقيقة والناعمة والمستخدم من أجل ملئ trains – time في الصمامات الزمنية أحيانا يتم صقله بواسطة تغطية الحبيبات بطبقة من اللّك (وهو محلول اللك في الكحول) . ولأجل هذا ينتشر محلول كحولي من اللّك (1 – 2 ٪ من اللّك وزناً) في الاسطوانة . عن حبيبات المسحوق المغطاة بهذه المادة تحترق يبطئ أكثر مما هي عليه عادة . ويمكن تنظيم معدل الاحتراق من خلال كمية اللّك المستخدمة .

يجفف المسحوق المصقول في الدرجة 50 ْم إلى معدل 0.5 – 1.0 ٪ من محتوى الرطوبة (وفي البلدان ذات المناخ الرطب ، يكون محتوى الرطوبة المسموح به أعلى وفي البلدان ذات المناخ الجاف يكون محتوى الرطوبة أدنى . وعادة تستخدم المجففات المنحدرة (Shelf) ذات التيار الطبيعي من الهواء الساخن .

إن استخدام تيار الهواء المضغوط يكون مسموحاً به شرط أن يكون دافئاً . كما لا ينصح باستخدام المراوح الامتصاصية وذلك لأن الغبار الناتج عن المسحوق قد يتغلغل بين أدواتها الميكانيكية ويشتعل . أخيراً يتم تصنيف المسحوق المجفف المصقول بواسطة غربلة الغبار .

قد تستخدم الغرابيل الدوّارة أو نماذج أخرى متعددة من الغرابيل الاهتزازية والتي تدار أحياناًً باليد من اجل الأمن والسلامة (انظر الشكل 99) من أجل هذا الغرض . ويجب أن يكون إطار الغربال خشبي وذلك لتجنب خطر الارتطام والاحتكاك . تستخدم شبكة من النحاس الأصفر أو الموسلين والتي تفرش وتُمد فوق إطارات بحيث يمكن ترتيب الغرابيل بسهولة حسب حجم الحبيبات اللازم والمطلوب . يرسل الغبار المنفصل إلى الرحى الحدية وبعد الانتهاء من كل هذه العمليات أي التحبيب ، الصقل ، التجفيف والتصنيف ، تكتمل كمية 50 كغ من



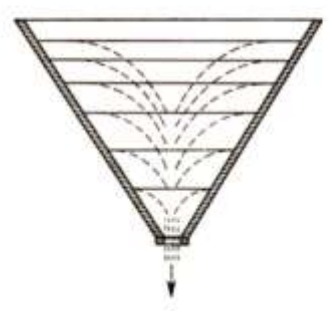
الشكل 101

المسحوق الجاهز للاستخدام و الذي يستحصل عليه من 100 كغ من المزيج الذي تُزود به الرحى الحدية . تعاد كل المادة المتبقية (النفايات) والمتراكمة خلال العمليات الخشنة وهو أعلى مما هو عليه في المسحوق ذو الحبيبات الناعمة والدقيقة .

الإنضغاط النهائي :

يطبق الضغط النهائي على المسحوق الانفجاري من النموذج الألماني والذي يستحصل عليه على شكل كريات أسطوانية بقطر 30 ملم وبطول 40 ملم وبثقب مركزي يبلغ قطره 10 ملم على طول محور الشحنة . يفيد الثقب (الفتحة) في إدخال detonating cup أو صمامة التفجير . بالنسبة لحبيبات المسحوق غير المصقولة أو المصقولة والحاوية على محتوى رطوبة (يصل إلى 4 ٪)

فإنها تضغط لفترة قصيرة (مثل 30 دقيقة) في ضاغط ميكانيكي وباستخدام كباسين : واحد منهما عالي . وقد صمم Vyshneg radskii هذه التقنية . وهذا الضاغط عادة ما يكون وحدة ذات أشواط متعددة والتي تنضغط فيها ستة إلى 12 كرية في نفس الوقت . الشكل (101) .



الشكل 102

أخيراً تجفف الكريات المضغوطة في الدرجة 50 ْم وذلك لزيادة مقاومتها للصدمة الميكانيكية . وعند التجفيف ، يهبط محتوى الرطوبة دون 1 ٪ . والمسحوق الأسود الذي يكون على شكل كريات أسطوانية هو النموذج الأكثر ملائمة للمتفجرات .

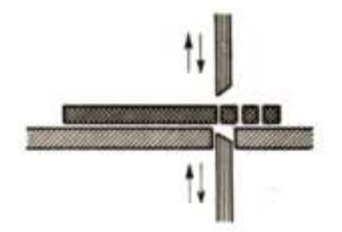
الخلط والمزج :

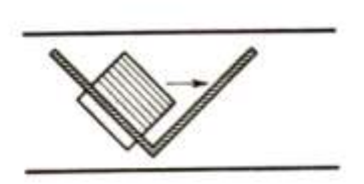
من اجل الحصول على كتلة متجانسة من المسحوق المحبب تمزج وتخلط عدة عجنات في قمع خشبي ويصب المسحوق في القمع على شكل طبقات وبعد ذلك يُفتح المخرج السفلي للقمع وبينما تنسكب المحتويات خارجياً ، مثل سائل، فإنها تُخلط وتُمزج (الشكل 102) .

مسحوق الدفع :

إن المسحوق الأسود من اجل تحضير وتصنيع شحنات الوقود الدفعي قد بطل استخدامه منذ زمن طويل على الرغم من أن بعض النماذج ما تزال تنتج وتقدم من اجل أغراض أخرى . وهكذا فإن المسحوق " cube " الفرنسي Poudre Sp أو Pouder C يستخدم كمادة اشتعال في الطلقات Cartridges .

يصنّع ويحضر مسحوق الدفع بواسطة العجن في رحى حدية وتتبع بضغط القرص إلى حد الكثافة العالية . بعد ذلك يتم تحبيب الكتلة وترطب إلى نسبة 3 – 3.5 ٪ من محتوى الماء وتضغط ثانية على شكل أقراص عند ضغط 100 كغ / سم^2 . بعد ذلك تتم تشريح وتقطيع الصفائح على قاطع (حيث تقطع أولا إلى شرائط ومن ثم إلى مكعبات) وذلك باستخدام نصل (شفرة) مستطيلة (الشكل 103) .

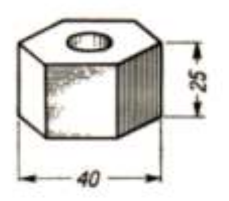




الشكل 103

بعد انقضاء فترة صقل قصيرة من اجل تنعيم وتشذيب وتدوير الحواف الحادة وغير المنتظمة ، تفصل المكعبات عن الغبار وتجفف إلى نسبة أقل من 1 ٪ من محتوى الماء .

وفي وقت من الأوقات كان المسحوق الموشوري ذو الكثافة العالية جداً ، والذي يحدث فيه الاحتراق في طبقات متوازية تقريباً ، كان هذا المسحوق قد حاز على الكثير من الأهمية إلا انه الآن هو هام من وجهة نظر تاريخية .



الشكل 104

وقد اخترع في الولايات المتحدة الأمريكية من قبل Rodman وتم تطويره خلال الفترة 1868 – 1882 وله شكل موشور سداسي الأوجه (الشكل 104) وبفتحة مركزية وقد صنع بنفس الطريقة العادية مع تمييز أن الحبيبات من مطحنة

التحبيب تضغط أخيراً على شكل موشور وذلك بواسطة الضاغط الهيدروليكي ص 358 . وقد استخدم من أجل نيران المدافع ذات المدى البعيد . وذلك لأن المسحوق المخصص من أجل هذا الغرض يجب أن يحترق يبطئ قدر الإمكان ولذا أخذت المقاييس التالية من اجل خفض وتقليل معدل الاحتراق :

(1) استخدام الفحم النباتي البني اللون في الخليط .

(2) تم تقليل محتوى الكبريت في الخليط . وقد أعطى هذا التراكيب التالية :

	في ألمانيا وفرنسا	في روسيا	في بلجيكا
KNO_3	٪ 78	٪ 75.5	٪ 52
الكبريت	٪ 3	٪ 8.5	٪ 9
الفحم النباتي	٪ 19	٪ 16	٪ 39

(3) تضغط أقراص المسحوق (قبل القيام بالتحبيب) في ضاغط هيدروليكي إلى حد الكثافة 1.80 وبعد الانفصال تضغط الحبيبات بقطر 2.5 ملم ثانية إلى أشكال موشورية وبكثافة 1.86 .

(4) تجفف الأشكال الموشورية ببطء كبير قد الإمكان (3 – 7 أيام) عند درجة حرارة منخفضة (35 – 40 ْم) وذلك لتجب تشكل صدوع داخلية بسبب التجفيف الزائد السرعة .

ويجب ذكر طريقة أخرى لتخفيف معدل احتراق المسحوق ونعني بها إضافة البارافين . وفي بعض المساحيق الفرنسية المكعبة الشكل اسُتبدل البارافين بـ 5 ٪ من الفحم النباتي أو الحيواني .

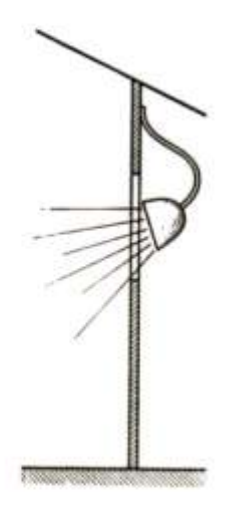
الأمن والسلامة في مصانع المسحوق الأسود :

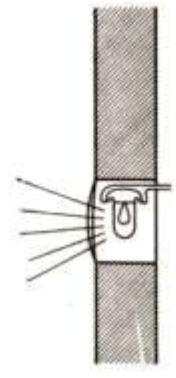
إن تصنيع المسحوق الأسود هو واحدة من اكثر طرق إنتاج المتفجرات خطورة .

تتم العمليات المنفردة في بناء الخطر " danger building " والتي تُفصل بواسطة مسافات الأمان والسلامة .

تقل هذه المسافات إن كانت الأبنية عالية mounded . وبالنسبة للأبنية غير un mounded فإن معدل الأمن والسلامة يبلغ 50م والتصميم الغالب والعادي هو الذي يكون على شكل blow - out أن تكون ثلاثة جدران مصنوعة من القرميد المتين والقوي بينما الجدار الرابع والسطح مصنوعاً من بناء وتشييد ذو وزن خفيف كأن يكون من الخشب أو بلاطة (قرميدة) الاسبستوس .

وبالتبادل يمكن إنشاء كامل البناء من لوح خشبي خفيف الوزن . كما يجب تأمين ملاجئ للعاملين بجوار كل بناء وإن كان للأبنية ثلاثة جدران متينة وسميكة ، فإن الملجأ يتوضع خلف واحد منها . ويجب أن تكون الأبواب والنوافذ كبيرة جداً لإعطاء الكثير من الضوء ويجب أن تكون مغلقة من الخارج بمصراع خشبي ما عدا الأبواب والنوافذ مزودة بأفاريز ناتئة وذلك لحماية داخل البناء من المطر . وفي داخل البناء ، قد تكون الأرضية إما خشبية أو من الإسفلت أو الإسمنت المسلح كذلك من المرغوب فيه وضع حاجز خشبي في المدخل ليشكل غرفة أمامية يلبس فيها أولئك الذين يدخلون البناء الخطر أحذية إضافية نظيفة .





الشكل 105

يجب أن تحمل الكابلات الكهربائية في مجرى والماسورة فولاذية على الجزء الخارجي من الجدران . أما المصابيح المتوهجة والساطعة الموجود داخل البناء ، فإنها يجب أن توضع في تجويف في داخل الجدران وتُحمى بزجاج أمان

وبالتبادل ، يمكن إضاءة الأبنية عبر النوافذ بواسطة مصابيح عاكسة (الشكل 105) وقد تسخن الأبنية فقط بواسطة الماء الساخن (وليس بواسطة البخار) ويجب أن تنظف أجهزة الإنذار أو التبريد للأجزاء الخارجية أو الداخلية و يزال عنها الغبار من حين لآخر .

كل الآلات يجب أن تكون مؤرضة جيداً ، وكل الأجزاء الاحتكاكية يجب أن تكون مصنوعة من البرونز ، الخشب .... الخ . وغن استخدمت أجزاء فولاذية فإنها يجب أن تشحم بشحم صلب إن كان ذلك ممكناً (الفازلين ، شحم جامد القوام) أما الأجزاء الميكانيكية الخطرة (مثل مطحنة التحبيب) فإنه يجب تشغيلها بواسطة التحكم عن بعد . الشكل (106) .



الشكل 106

وأمام المبنى يجب أن تحمى الأرضية المكسوة بالألواح الخشبية بأفاريز والتي يتوجب رصفها . أما بالنسبة للشاحنات القادمة والذاهبة بالمواد فيجب تحريكها

بواسطة اليد والشاحنات ذات الدواليب التي تنفخ بالهواء المضغوط أو عربات اليد ذات الدواليب البرونزية هي الأفضل لهذا الغرض .

و إن تطلب الأمر استخدام عربة ذات سكة حديدية ضيقة ، فإنه بجوار الأبنية الحاوية على المسحوق الأسود ، يجب أن تكون السكة مصنوعة من الخشب والعربات يجب أن تكون مزودة بدواليب برونزية . ويجب تعبئة المسحوق الأسود من اجل النقل في حقائب قماشية أو مطاطية وتوضع في صناديق خشبية محكمة الإغلاق .

الفصل الرابع

الوقود الدفعي المؤلف (المزيج) الخاص بالصواريخ

Composite Propellants For Rockets

معلومات عامة :

الوقود الداسر المؤلف : هو الوقود الحاوي على وقود و مادة مؤكسدة .

إن المسحوق الأسود هو المسحوق الداسر الأقدم والأكثر شيوعاً في مجال صناعة الصواريخ وذلك حتى الحرب العالمية الثانية ، وهو مسحوق ذو احتراق بطيء وبمحتوى عالي من الفحم النباتي .

لا يزال المسحوق الأسود يستخدم في الصواريخ الصغيرة (مثل صواريخ الإشارة أو النجاة) من اجل حمل الحبال من الشاطئ إلى السفينة أو العكس بالعكس) .

إن استخدامه المحدود يكون بسبب أنه يعطي نبضاً نوعياً منخفضاً جداً : Is = من 40 إلى 80 ثانية والذي يكون أدنى بكثير من أنواع الوقود الدفعي المؤلفة والحديثة ومساحيق الصواريخ غير المدخنة والتي تعطي نبضاً نوعياً يقدر بـ 180 – 200 ثانية .

إن للمسحوق غير المدخن (ذو الأساس المضاعف مثل نتروجليسرين) بعض المساوئ والتي تحدد تقلل من استخدامه . إذا أنه من الصعب إنتاج شحنات حجم كبير كما أن الإنتاج يشتمل على تكاليف ونفقات عالية .

كذلك من الخطر التصنيع وذلك بسبب استخدام نتروجليسرين كمادة مكونة . بالإضافة إلى أن المسحوق يتطلب اختبارات بين الحين والآخر لميزة الاستقرار ولهذا السبب تم تقديم خلال الحرب العالمية الثانية وبعد ذلك أنواع من الوقود الدفعي المؤلفة والتي تتكون من مادتين أساسيتين : المادة المؤكسدة الصلبة والوقود الصلب .

إن أنـواع الوقـود الـدفعي المؤلفـة والصـلبة التركيـب عـادة مـا تكـون غنيـة بالمكونـات القابلـة للاشـتعال كمـا أن كميـة المـادة المؤكسـدة عـادة تُحـدد بواسـطة الميزات التقنية للخلطات ، كما يحتاج لاختيار حذر وحريص للمكونات وذلك من اجل الحصول على حمولات عالية بدون المجازفة بالسيولة (الميوعة) في الخليط وخلـق اسـتمرارية فـي الغـلاف . والطريقـة الشـائعة تتـألف مـن اسـتخدام المـواد المؤكسـدة بحجمـين أو أكثـر ويضـيف Mishuck و Carleton الوقـود الـدفعي للصواريخ إلى :

(1) الوقود الدفعي القابل للبلمرة وللصب (أي السبك) مثل (بولي سلفيد ، خلطات بيركلورات الأمونيوم) .

(2) الوقود الدفعي من النموذج غير القابل للبلمرة ، القابل للسبك ومن النموذج الهلامي (المسحوق ذو الأساس المضاعف المصبوب) .

(3) الوقـود الـدفعي القابـل للفلكنـة (أي المعالجـة بالتصـليب) وغيـر القابـل للسبك (مطاط – نترات الأمونيوم) .

إن أكثر أنواع الوقود شيوعاً هي الأنظمة (المجموعات القابلة للبلمرة والقابلة للسبك (المجموعـة 1) فهـي تقدم تنـوع وتعدد فـي اختبـار المركبـات الكيماويـة مستقلة الجزيئات والقابلة للتبلمر .

إن الميزات الانسيابية التي تشتمل على المرونة واللزوجة واللدانة هامة جداً في عمليـة خلـط ومعالجـة التراكيب ولـذا فـإن الراسـب من المـادة الصـلبة المعلقـة قبـل المعالجة يجب إهماله وتجاهله .

كمـا أن الصـب والسـكب جـب أن يكـون سـائلاً وبشـكل كـافي للسـماح بمـرور ونفـوذ الفقاعـات الغازيـة ومـن الضـروري جـداً معرفـة كيـف أن اللزوجـة السـائل المتجانس يمكن تعديلها بواسطة التحميل العالي بمواد صلبة معلقة . وهناك دراسة عامة حول المصانع والتي تفيد في اختيار تركيب و طرق تصنيع الوقود الدفعي المؤلف وقد قدم هذه الدراسة Mishuck و Carleton .

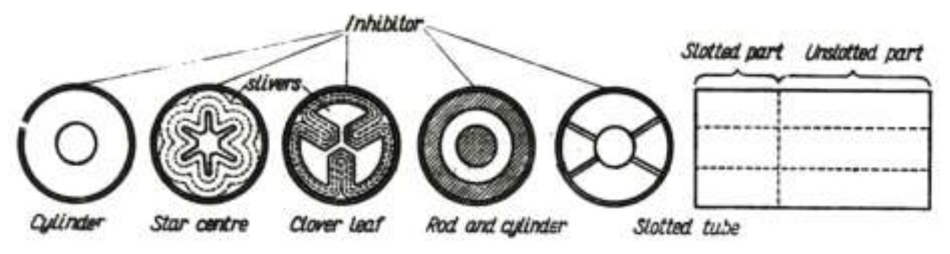
تستخدم المواد التالية كمواد مؤكسدة مثل نترات البوتاسيوم ، نترات الصوديوم أو نترات الأمونيوم وبير كلورات البوتاسيوم و الأمونيوم . كذلك تم اقتراح بير كلورات الليثيوم إلا انه يبدو أنه يستخدم فقط في المجال الإختباري .

إن أنواع الوقود الصلبة والتي هي بشكل أساس المواد البلاستيكية أو المواد اللدنة والتي بعيداً عن كونها تقوم بعمل وظيفة المواد القابلة للاشتعال ، فإنها تفيد في تأمين الجُسَوءة (الجساءة) . وأحياناً قد تقوم المادة القابلة للاشتعال والمادة الانفجارية مثل نترو سيليلوز والتي تكون على شكل غرواني بعمل المكون البلاستيكي . والتراكيب الأخرى تكون مشابهة ومماثلة للخلطات الخاصة بالصواريخ النارية الحاوية على مواد انفجارية مثل أملاح حمض البكريك . ولزيادة القدرة الحرارية المنبعثة خلال التفاعل قد تضاف مساحيق معدنية مثل الألمنيوم ، الفحم النباتي أو الخام فإنها تضاف أحياناً تجعل المزيج يحترق بلطف . إن ميزة العديد من الخلطات ذات العلاقة تكمن في رخص استقرار هذه المكونات والتي لا تتفكك خلال التخزين بالإضافة إلى طريقة التصنيع غير المعقدة والبسيطة والآمنة نسبياً . والخلطات العامة تتمثل في أن معدل الوزن الجزيئي (الوزن الجزيئي المتوسطي) لغاز العادم يجب أن يكون منخفضاً . وهذا يقيّد من اختيار مكونات الوقود وأحياناً ، تحرر العناصر الوزنية الذرية حرارة أكبر لتفاعل .

وما يُعرف عن آلية احتراق هذه الخلطات قليل ، إلا أنه هناك نظرية " درجتي الحرارة " حول احتراق الوقود الدفعي . وحسب هذه النظرية فإن تفاعلات التحكم بالمعدل تترافق مع تحول لغاز (انحلال حراري) .

للمادة المؤكسدة الصلبة وللحاجز الصلب واللذين يكونان مستقلين عن بعضها البعض في الوقود الدفعي المؤلف .

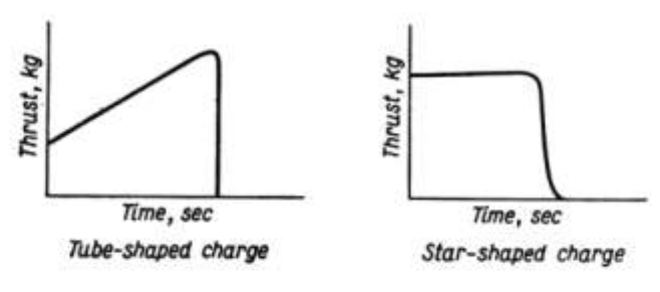
إن الحبيبات الحديثة لها سطح خارجي محمي بطبقة مانعة وقد تحترق من السطح الداخلي الذي اخترعته وكونته التجاويف المختلفة الشكل .



الشكل 107

ويوضح الشكل 107 مقاطع عرضية لبعض الشحنات (القذائف النموذجية) إن الهدف من الأشكال المختلفة والمتنوعة هو السماح للصاروخ أن يعمل ويشتغل عند ضغط ثابت وذلك بالاحتفاظ بسطح الاحتراق ثابتاً .

إن أكثر أشكال القذائف استخداماً هو التجويف الذي يكون على شكل نجمة أو شكلاً مشابهاً آخر (مثل ورقة البرسيم) . ويوضح الشكل 108 منحنيات الزمنية – للاحتراق الدفعي للقذائف ذات الشكل الأسطواني والشكل النجمي . إن الشحنة ذات الشكل النجمي تترك شظايا والتي تحترق عند ضغط منخفض وهذا يؤدي إلى خسارات في الدفع . وقد تبقى الشظايا بدون احتراق وعندها يضاف وزنها إلى وزن الملاحين والآلات . (في مقذوف صاروخي) . إن المقذوفات التي تكون على شكل أسطواني أو قضبان لا تترك شظايا .



الشكل 108

الخلطات مع أملاح من حمض بيركلوريك :

إن الخلطات المؤلفة من أملاح حمض بيركلوريك وبولمير بلاستيكي أو لدن هي اليوم الأكثر شيوعاً بالنسبة لأنواع الوقود الدفعي المؤلفة . والخلطات الحاوية

على بيركلورات البوتاسيوم تتميز بمعدلها الاحتراقي العالي نسبياً ، الأس العالي "n" في الموازنة $V = K p^n$ ودرجة حرارة اللهب العالية .

وعند الاحتراق تعطي وتقدم دخاناً كثيفاً . والخلطات الحاوية على بيركلورات الأمونيوم لها معدل احتراق منخفض وأس منخفض "n" ودرجة حرارة اللهب ويعطي دخاناً أقل .

إلا أن معدل احتراق هذه الخلطات يكون أعلى من معدل احتراق الخلطات المشابهة مع نترات الأمونيوم . وقد وجد Andersen أن الوقود الدفعي المؤلف والذي يتركب من 75 ٪ من بيركلورات الأمونيوم و 25 ٪ من بولمير مشترك لبولي إستير مع الستيرين فإنه يحترق تحت ضغط 6 كغ / سم^2 في الدرجة 15 ْم وبمعدل انفجاري 0.64 سم / ثا أي أنه يكون أسرع بمقدار 2 – 3 مرات من الخلطات المرافقة مع نترات الأمونيوم .

إن السبّاق في مجال إنتاج الوقود الدفعي للصواريخ والحاوي على بيركلورات كمواد مؤكسدة هم الأمريكيون عندما قدموا المنتج الأمريكي Galcit والذي طور في Jetpro Pulsion Laboratory (JPL) التابع لـ Guggenheim Aeronautical Laboratory في معهد كاليفورنيا للتقنيات .

وهذا المنتج يتألف من الإسفلت كوقود وبير كلورات البوتاسيوم كمادة مؤكسدة ومن ثم يمزجان وهما بحالة ساخنة وفي الأصل ، تضغط المادة وهي بحالة ساخنة إلى داخل الصواريخ ، إلا أنه عند ضغوط عالية يتغلغل اللهب بين القذيفة وجدران الصاروخ ، مؤدياً إلى زيادة منقطعة فجأة في سطح الاحتراق وبالتالي زيادة في الضغط ، لذا فإن التعديل كان في ضغط المادة في قوالب والتي لم تكن في تماس مع جدران الصاروخ . وقد كان هذا التركيب غير مفيد خارج حدود درجة حرارة معينة أي خارج المجال 4 – 38 ْم .

يصبح المزيج لامعاً براقاً وقابلاً للكسر عند درجات حرارة منخفضة وناعماً وبلا شكل في درجات حرارة أعلى .

ويعطي Zaehring التركيب التالي لـ Galcit Alt 161 :

بير كلورات البوتاسيوم	75 ٪
الإسفلت مع زيت معدني أو راتنج	25 ٪

أضيف الراتنج إلى الإسفلت لرفع درجة حرارة نعومته . وقد كان الدفع النوعي I_S = 186 ثانية عند ضغط 1350 – 3700 Ib / n^2

خلطات بير كلورات مع المواد اللدنة

الوقود الدفعي Thiekol :

إن بعض أنواع الوقود الدفعي تكون شائعة وبشكل واضح ولربما تكون أرخص أنواع الوقود الدفعي المؤلفة والمستخدمة حالياً . يدرس T.L.Smith الميزات والخواص اللازمة والمطلوبة في الأغلفة والحواجز اللدنة والميزات الميكانيكية للوقود الدفعي الصلب Cast - in - Place -Case bonded.

ويعتبر أن أهم ميزة ميكانيكية مطلوبة هي الوقود الدفعي المؤلف من والحاوي على المادة اللدنة والمعدّ من أجل الحبيبات Case - bonded هي الاستطالة والامتداد الأعظمي نسبياً فوق مدى درجة الحرارة ومعدل المقياس الزمني . بالإضافة إلى أن حبيبة الوقود الدفعي يجب ألا يزحف بشكل زائد خلال مرحلة تخزين الصاروخ ويجب ألا تتكسر أو أن تتصدع الحبيبة أو تتشوه وبشكل مفرط تحت تأثير قوى تسارع الطيران .

بالنسبة لـ T.L.Smith يجب أن يكون للغلاف اللدن المثالي درجة حرارة " زجاجية " منخفضة و يجب أن يظهر امتداداً عالياً فوق مجال واسع من درجات الحرارة ، ويجب أن ترتبط بشكل تصالبي عبر روابط مستقرة ومشتركة (إسهامية) ويجب ألا تتبلور بشكل عفوي وآني خلال مرحلة التخزين وفي أية درجة حرارة .

كانت يجب أن تكون مادة الغلاف غير المعالجة مذيباً للمادة المؤكسدة ويجب أن يكون مستقراً كيماوياً لفترات طويلة في تماس مباشر مع المادة المؤكسدة . وقد قدم Lanbel و T.L.Smith دراسة مفصلة عن ميزات اللزوجة ، اللدانة للوقود

الدفعي المؤلف اللدن والشبيه بالمطاط rubber-Like elastombers . ومن بين أنواع الوقود الدفعي المؤلفة الحاوية على مواد لدنة (تلدين) هناك الوقود الدفعي الحاوي على سلفيد بولي ايثيلين (rubber) (المطاط) ما يسمى بـ Thioko وهي الأكثر استخداماً . ومنذ عام 1950 تم تطويرها من قبل Thioko Chemicol Corporation في الولايات المتحدة الأمريكية وتحت اسم عام ومعروف وهو : " Thiokol Propellants " .

تتألف هذه التراكيب من Thiokol وبيركلورات وعلى الأغلب يكون سبب ذلك بالنسب : Thiokol 20 – 40 ٪ بيركلورات 80 – 60 ٪ . وليس هناك من تأكيد أن مادة Thiokol الصلبة الشائعة المنتجة على شكل لاتكس أن تعطي كتلة متجانسة بشكل كافي وفعال وقد قدم Thiokol Corporation طريقة من أجل البدء بـ Thiokol السائل والذي يعالج فيما بعد . وكقاعدة عامة يمزج Thiokol السائل مع المادة المؤكسدة ومسرّع ويصب في داخل حجرة الصاروخ المحضرة ويعالج في situ عندما تتصلب الشحنة .

Thiokolالسائل :

إن المكون الأساسي للخلطات هو Thiokol السائل . وحسب الدراسات التي قدمها Göbel Thiokol Chemical Corporation فإن Thiokol السائل يستحصل عليه بالطريقة التالية : يتكثف كلوريد هيدروجين الايثيلين إلى ثاني كلور ثاني إيثيل فورمال (1) والذي يعالج بعدئذ ببولي سلفيد الصوديوم ليشكل بولمير (II) .

$$2ClCH_2CH_2OH + CH_2O \rightarrow ClCH_2CH_2OCH_2OCH_2Cl - Na_2S_X$$

X = من 1 إلى 5

$$HS\left[C_2H_4OCH_2OC_2H_4SS\right]_n - C_2H_4OCH_2OC_2SH$$

(II)

إن مركبات ثاني كلورو الأخرى وقد تستخدم بدلاً من ثاني كلورو ثاني فورمال

: مثل : 1 ، 2 ثاني كلورو ايثيلين ، 1 ، 3 ثاني كلورو بروبلين ، إيثر ثاني إيثيل ، إيثر ثاني كلورو ثلاثي إيثيل والتي لم توضع قيد التطبيق العملي . ويوجد الآن ستة نماذج من بولمير Thiokol السائل (واختصاراً L_P) L_{P-2} ، L_{P-3} ، L_{P-31} ، L_{P-32} ، L_{P-333} ، L_{P-8} (انظر الجدول 83).

TABLE 83

	LP-31	LP-2 and LP-32	LP-3 and LP-33	LP-8
Physical state	Mobile liquid	Viscous liquid	Mobile liquid	Mobile liquid
Colour	Amber	Amber	Amber	Amber
Specific gravity at 20°C	1.31	1.27	1.27	1.27
Viscosity at 25°C (cP)	80,000–140,000	35,000–45,000	750–1500	250–350
Average molecular weight	7500	4000	1000	500–700
n (in the formula II)	42	23		
pH (water extract)	6.0–8.0	6.0–8.0	6.0–8.0	6.0–8.0
Stability (years)	over 3	over 3	over 3	over 3
Moisture content (%)	max. 0.2	max. 0.2	max. 0.2	max. 0.2

إن الاختلاف الكبير بين هذه البولميرات في درجة البلمرة أو في الترابط بالتصالب . وهكذا فإن L_{P-2} و L_{P-32} هي بولميرات مترابطة بشكل تصالبي ومن بين هذين النموذجين ، يكون الترابط التصالبي للبولمير L_{P-32} ضعيفاً ولذا فإن معامل اللدانة لـ L_{P-32} (بعد المعالجة يكون أصغر) .

إن الضغط الانفجاري لـ L_{P-32} المعالج يبلغ ضعفي الضغط الانفجاري لـ L_{P-2} المعالج . وهناك تباين و اختلاف مشابه بين L_{P-3} و L_{P-33} ويختلف البولمير L_{P-33} عن L_{P-3} من حيث امتلاكه رابطة تصالبية أضعف .

إن لزوجة البولمير L_P تعتمد و إلى حد كبير على درجة الحرارة وهكذا فمن أجل عينة من Thiokol L_{P-31} :

في الدرجة 26.7 ْم (80 فهرنهايت) كانت اللزوجة cp. 120.000 .

في الدرجة 48.9 ْم (120 فهرنهايت) كانت اللزوجة cp. 28.000 .

في الدرجة 71. 1 ْم (160 فهرنهايت) كانت اللزوجة cp. 10.000 .

وعند الدرجة 25 ْم يكون لـ Thiokol من نموذج L_{P-2} لزوجة تقدر بـ 35.000 – 45.000 cp لكن عند الدرجة 80 ْم كانت اللزوجة فقط 5000 cp

إن معالجة Thiokol Curing السائل يعتمد على تفاعل البولمير مع ثاني أكسيد الرصاص أو بيروكسيد . كما تحدث إزالة هيدروجين المجموعات الطرفية لسلاسل المركبتان للبولمير وتتبع بامتداد (استطالة) للسلاسل ويمكن أن يتم التفاعل حسب التالي :

$$2RSH + PbO_2 \rightarrow R - S - S - R - + H_2O + PbO$$

(III)

و أكسيد الرصاص المنتج بهذه الطريقة وكذلك أكسيد الرصاص الموجود كشائبة في ثاني أكسيد الرصاص قد يستمر بالتفاعل :

$$2 - R - S - S - R - + PbO \rightarrow - R - SPb - S - R + H_2$$

(IV)

إن مركبتيد الرصاص المستحصل عليه بهذه الطريقة قد يخضع لأكسدة خلال Curning الحراري أو عند التسخين بكمية صغيرة من الكبريت ليشكل السلسلة (III) :

$$- R - S - Pb - S - R + S \rightarrow - R - S - S - R + PbS$$

(IV) **(III)**

هناك ثلاثة إلى خمسة أجزاء وزناً من PbO_2 والتي تستخدم عادة لكل مئة جزء من L_P ، وعند النسبة والتمايز يزيد عن النسبة 0.5 ٪ من الكبريت قد يبدأ كذلك التأثير Curning لثاني أكسيد الرصاص .

وعلى عكس من ذلك فإن إضافة الحموض الدسمة وأملاحها قد تفرض تأثيراً مانعاً على عملية Curning للبولمير L_P وهكذا فإن إضافة جزء واحد وزناً من حمض السيتريك إلى البولمير L_P يضاعف وبشكل تقريبي من زمن Curning كذلك فإن بيروكسيدات (مثل هيدرو الكومين) هي عوامل Curning بديلة وهكذا فإن التفاعل يستمر حسب الموازنة :

$$2 - R - SN + O \rightarrow - R - S - S - R - + H_2O$$

(III)

وتقريباً تستخدم خمسة أجزاء وزنياً من هيدرو بيروكسيد لكل مئة جزء من البولمير L_P . وقد يُسرّع التفاعل بواسطة وسط قلوي بحيث تضاف كمية صغيرة من الأسس الضعيفة (ولنقل مثلاً 0.2 جزء) من ثاني ميثيل الأمين – البنزيل أو ثلاثي ثاني ميثيل أمينو) ميثيل فينول (DMP-30) وهناك آخر تجب ملاحظته وهو أن إضافة عامل لزيادة القوة الميكانيكية (مثل أسود الكربون ، ثاني أكسيد التيتانيوم ، سلفيد الزنك ، ليبثون ، وكذلك مواد التلدين التي تنفع عادة في تشتيت PbO_2 ضمن البولمير . ويقترح Thiokol Chemical Corporation التراكيب التالية من أجل B (المركبات الأساسية بوحدات وزنية) . الجدول 84

TABLE 84

Composition of B compounds	LP-31	LP-2	LP-32
Thiokol LP	100	100	100
Carbon black	–	30	30
Soot or zinc sulphide or lithopone	30–50	–	–
Stearic acid	1	1	1
Sulphur	0.15	–	0.1

إن تركيب C (مركب Curing) هو :

PbO_2	٪ 50
حمض الستياريك	٪ 5
فثالات ثاني بوتيل	٪ 45

يمزج المركب (C) بنسبة مئة جزء من Thiokol إلى عشرة – خمسة – عشر جزء من المركب (C) . ويعطي Thiokol Chemical Corporation الصفات والميزات التالية للبولميرات L_{P-2} ، L_{P-32} المعالج في غضون 24 ساعة وفي الدرجة 26.7 ْم (80 فهرنهايت) ومن ثم يضغط لمدة عشر دقائق عند الدرجة 175 – 190 ْم (287 – 310 ْ فهرنهايت)

TABLE 85

	LP-2	LP-32
Tensile strength lb/in^2	500	550
300% modulus lb/in^2	350	250
Crescent tear index	125	145
Shore A hardness	50	45
Low temperature flexibility (°F)	−65	−65
High temperature resistance (°F)	275	275
Ozone resistance	excellent	excellent
Sunlight resistance	excellent	excellent
Ageing resistance	excellent	excellent

إن البولميرات Cured المستحصل عليها بهذه الطريقة تظهر مقاومة عالية لمثل هذه المذيبات مثل البترول ، الماء ، الإيثانول . ومن جهة أخرى فإنها تبتلع وتمتص الكيتونات ، الاستيرات (أسيتات الايثيل) ورباعي كلوريد الكربون .

تقنية صنع القذائف الصاروخية الحاوية وقود دفعي مؤلف مع Thiokol:

إن من أهم ميزات تقنية تصنيع المقذوفات الصاروخية الحاوية على وقود دفعي مؤلف مع مادة Thiokol هي أن المزيج شبه السائل يصب بشكل مباشر في داخل مقصورة (حجرة) الصاروخ المبطنة من الداخل بطبقة عازلة والتي تلتصق بها المقذوف وبشكل محكم للمقذوفة " Case - bonded " وهذه الطريقة رخيصة وسريعة . ويذكر Warren الخطوات التالية للتحضير وذلك كما ذكرت في Thiokol Chemical Corporation's Redstone ، Huntsville Arsenal Alabama

(أ) تحضير وإعداد الحجرة .

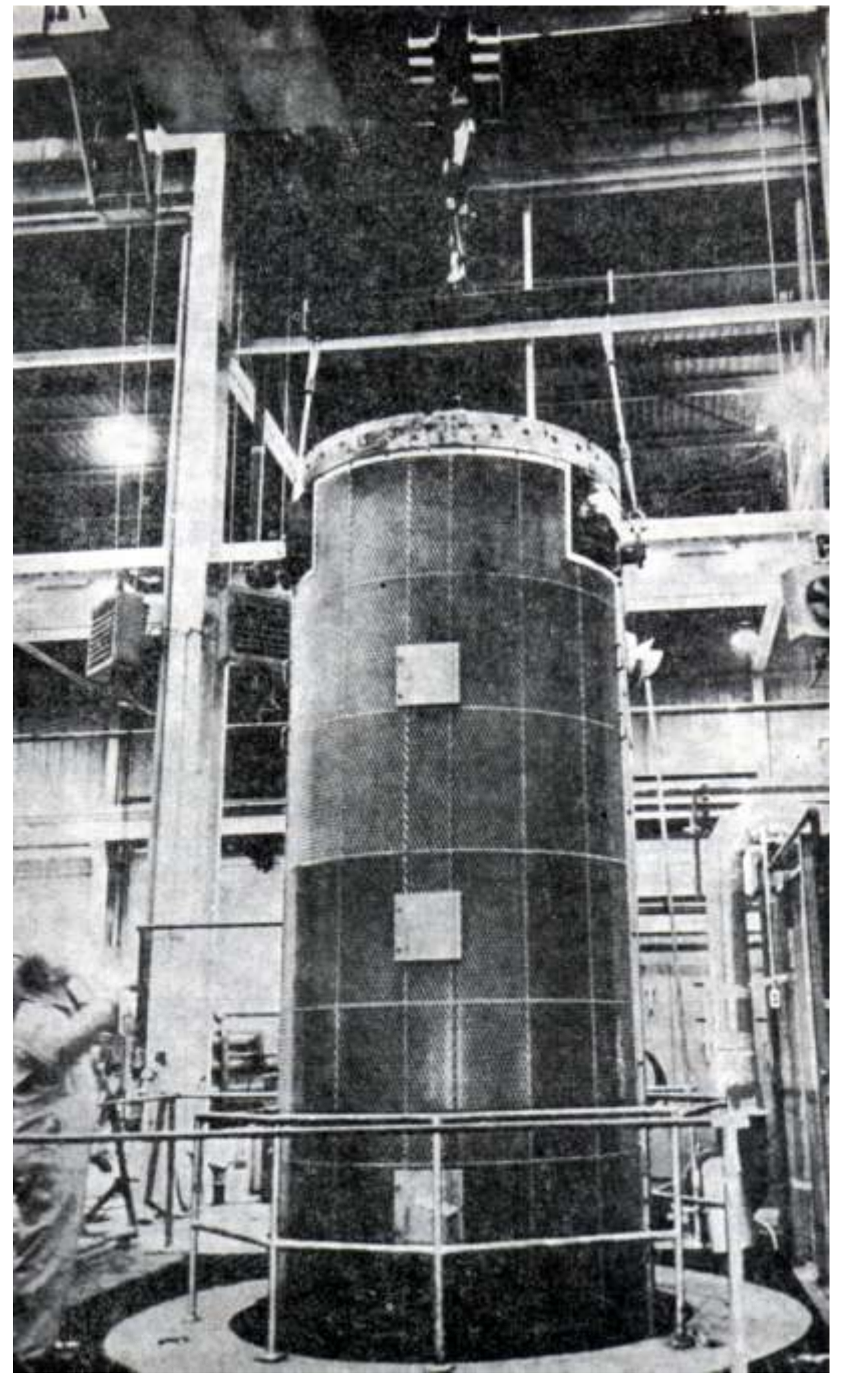
(ب) تحضير المادة المؤكسدة .

(جـ) المزج .

(ء) الصب .

(هـ) المعالجة Curing .

(و) الانتهاء والفحص (المعاينة) .



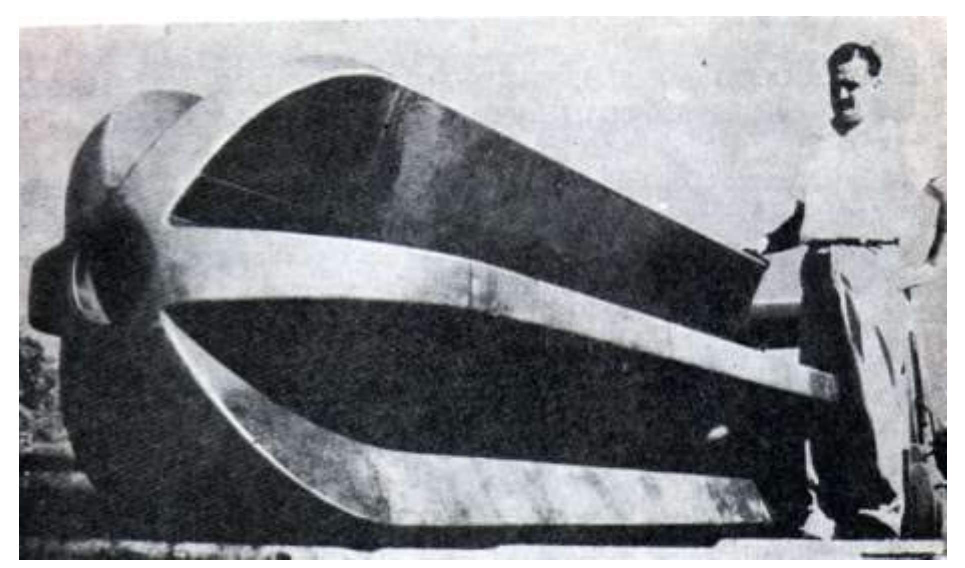
الشكل 109

(أ) تحضير الحجرة لوقود دفعي " Case - bonded " :

تستخدم مقصورة الصاروخ نفسها كقالب . ويجب أن ينظف السطح الداخلي من المقصورة بحذر وحرص بحيث يمكن للوقود الدفعي أن يُحجز (يُربط) بشكل جيداً فيها . ويجب إزالة أي أثر لمادة غريبة أو أجنبية بواسطة التنظيف السلكي بالفرشاة أو السفع (النسف) الرملي . وبعد ذلك تنفك الجزيئات بواسطة الإزالة البخارية للدهن أو الشحم .

ويعتبر ثلاثي كلورو ايثلين عامل تشحيم أكثر شيوعاً . وبوحدات كبيرة يصب المذيب مباشر في داخل المقصورة والتي بعد ذلك تدّور و تُنظف بالفرشاة بنفس الوقت . الشكل (109) .

إن معظم مصنعي الوقود الدفعي يستخدمون بطانة عازلة لسطوح الحجرة وذلك لحماية السطح المعدني . إن الوقود الدفعي نفسه يكون مادة عازلة خلال معظم مراحل الاحتراق وبشكل مماثل فإن البطانة تعمل عامل عازل فقط خلال الاحتراق الأخير . وهناك وظيفة أخرى تؤديها البطانة وهي منع الاحتراق على الجزء الخارجي من المقصورة ، حيث يكون هناك ارتباط المعدني . ونفس الغلاف والذي يستخدم في الوقود الدفعي ولكن بدون مادة مؤكسدة ، يكوّن بطانة فعالة . وعادة ما ينشر وتتم بلمرته في المكان بواسطة معالجة Curing القصيرة وعند درجة حرارة مرتفعة . وتؤمن الطبقة الرقيقة سطحاً جيداً يمكن أن يُربط إليها الوقود الدفعي . وبينما تستمر عملية تحضير المقصورة ، تحضر التجاويف أو " الماسورات الصاعدة " لتعمل كقوالب من أجل تثقيب المقذوف . يمكن وضع التجاويف في مقصورة الصاروخ وذلك قبل عملية الصب ويثبت في المكان بواسطة دعامات ، ولكنها عادة ، تضاف بعد أن يصب الوقود الدفعي إن التجويف الذي يكون على شكل نجمة موضح في الشكل 110



الشكل 110

تحضير المادة المؤكسدة :

تستخدم المواد المؤكسدة غير العضوية بشكل مفرط في الوقود الدفعي المؤلف. وقد درست ميزاته وخواصه مسبقاً . وقد لفت Huggett الانتباه إلى أهمية حجم جزيئة بيركلورات البوتاسيوم المسحوق بشكل ناعم ودقيق في التراكيب . ويجب أن تسحق وتطحن بحذر وحرص كبيرين . وباستخدام مطحنة الامتصاص والتشغيل تحت شروط وظروف رطوبة مضبوطة ، يمكن الحصول على جزيئات متناسقة قياس $2 - 10\,\mu$.

تطحن المادة المؤكسدة فقط بالكميات المطلوبة لكل عجنة ولا يخزن مطلقاً بحالة مطحونة بشكل دقيق وذلك لأن الجزيئات الناعمة والدقيقة لها اتجاه وميل نحو التشكل على شكل أقراص (Caking) وتتكتل على شكل أقراص أكبر . لا تخلو عملية الطحن أو السحق من أخطار ويجب الحذر الشديد وخاصة عند التعامل مع بيركلورات .

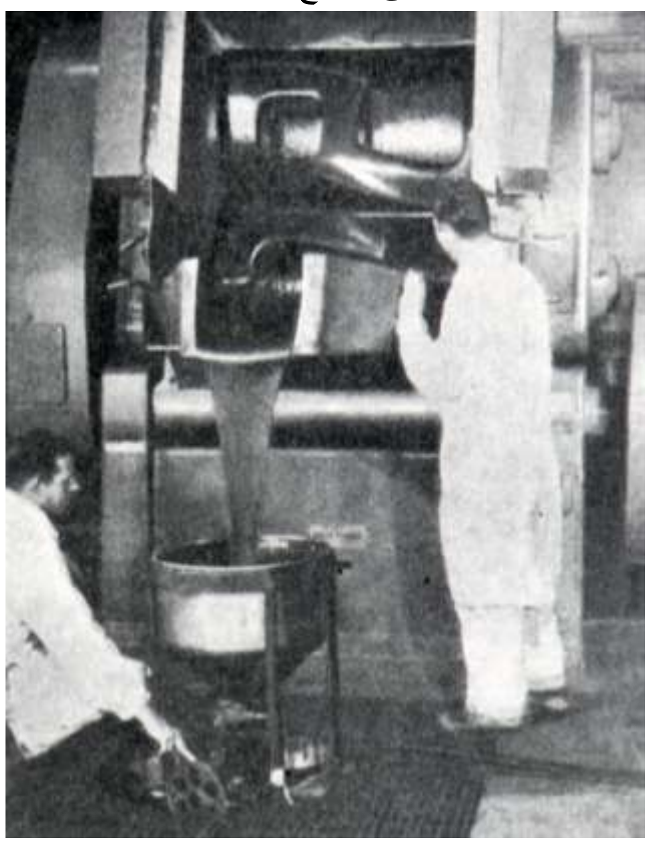
الخلط أو المزج :

يحضر " Premix " بواسطة خلط ومزج غلاف الوقود (أي مطاط بولي سلفيد في حالة الوقود الدفعي Thiokol) مع عوامل Curing اللازمة والضرورية ، مواد إضافة خاملة و معدلات قذيفية في خلاط ذو أرياش مزدوج المفعول . يزود الخلاط بأرياش تدور على عمود متوضع في منتصف وعاء الخلط أو المزج . وبينما يدور العمود ، فإنه يدور حول المحور المركزي للوعاء وبهذا فإنه يشغّل ويحرك كل أجزاء الوعاء كلٌ حسب دوره . ويظهر الشكل (111) الخلاط ذو الأرياش في حالة عمل وقد تستلزم (أنواع متعددة من الوقود ، أنظمة وأجهزة خلط متباينة) وعندما يخلط Premix بشكل كامل وشامل ، ينقل إلى خلاّط كبير . يحدث الخلط النهائي في خلاط من نموذج Werner – Pfleiderer (أو Baker – Perken) المحكم السد ومن النموذج المستخدم بشكل واسع في تصنيع المساحيق عديمة الدخان (الشكل 206) .



الشكل 111

تستخدم الطاقة التي تزيد عن Ib 2000 في حالة الوقود الدفعي من النموذج Thiokol . وبعد أن يضاف Premix إلى الخلاط ، تضاف المادة المؤكسدة المسحوقة بشكل ناعم ودقيق . وتنقل هذه المادة إلى الخلاط في عبوة مغلقة وتضاف بحيث تبقى العبوة والخلاط بعيدين عن الهواء الخارجي . يستمر الخلط في درجة حرارة مضبوطة وذلك حتى يصبح الخليط متناسقاً ومنسجماً .

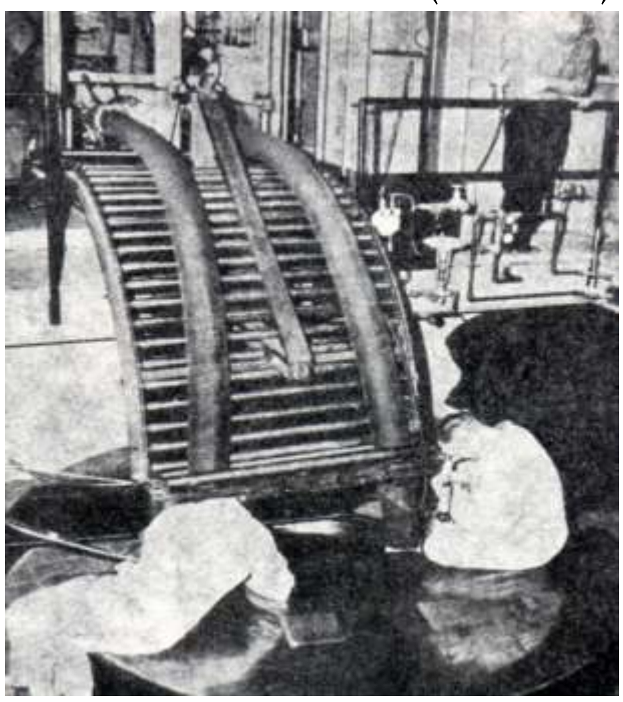


الشكل 112

إن مدة بقاء الخلط تعتمد على المادة المستخدمة . وتكون المادة المخلوطة لزجة جداً إلا أنها ما تزال قابلة للسكب وتصب في وعاء نقل من أجل النقل إلى حجرة السبك (الشكل 112) . وهناك يجب أن يُنزع الهواء تحت الضغط وقبل السبك وذلك لضمان ميزات احتراق منسجمة ومتماسكة .

الصب أو السبك :

هنـاك طـرق متعددة مـن أجـل ملـئ حجـرة الصـاروخ بالمـادة الدفعيـة . ويمكـن تقديمه عبر أنبوب طويل (bayonet) والذي يمكن تخفيضه في داخل المقصـورة أو يمكـن إضـافته من خـلال أسـفل الصـهريج . تصـب المـادة فـي داخـل المقصـورة حول التجويف (الشكل 113) .



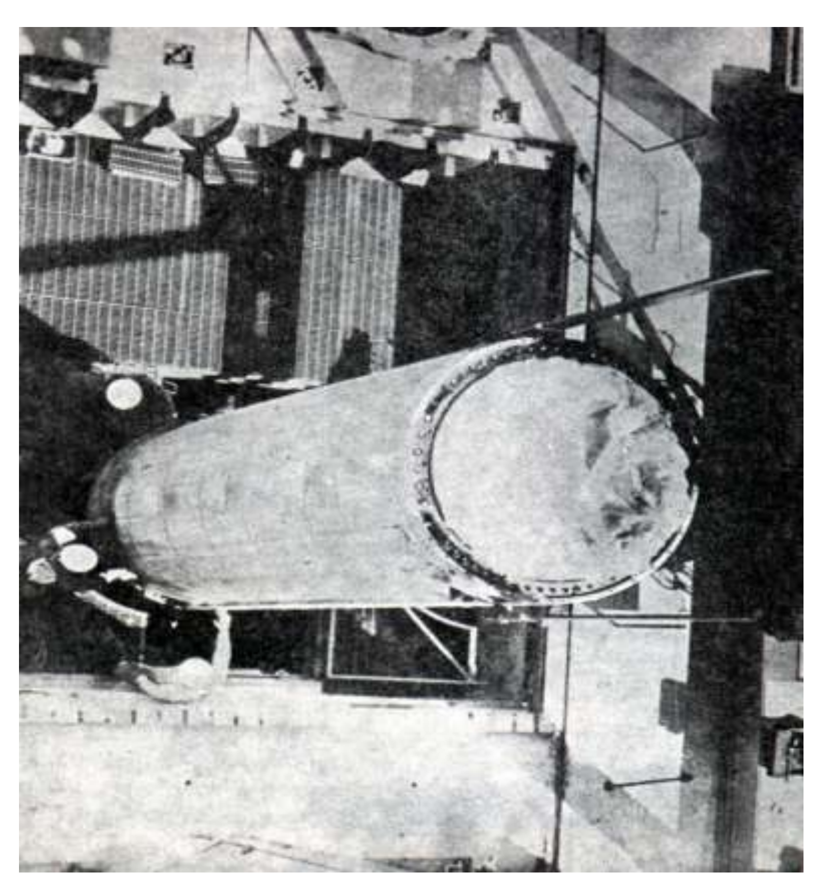
الشكل 113

أو أن يخفض التجويف داخل المقصورة بعد أن يسبك الوقود الدفعي في حجرة الصاروخ ، بعد ذلك تُرسل مقصورة المحرك المحملة إلى أفران Curing .

Curing : توضـع المقصـورة الممتلئة في فرن حيث ترتفع درجة الحرارة بشكل تدريجي عند معدل معطى إلى درجة حرارة معينـة (وأحياناً تصل إلـى 150 ْم) وعند الدرجة هذه ، يثبت ويمسك لفترة معينة ، بعد ذلك يبرد الفرن إلى درجـة حرارة المحيطة وتبعد المقصـورة عن الفرن (الشكل 114) .

يجـب ضـبط معـدل Curing وزمـن Curing بحذر من أجل الحصـول علـى

الميزات الانفجارية والفيزيائية المطلوبة . وبعد أن يكتمل Curing ، تبعد وتزال التجاويف ويقطع الوقود الدفعي الزائد وبهذا تصبح الحبيبة جاهزة من أجل الفحص .



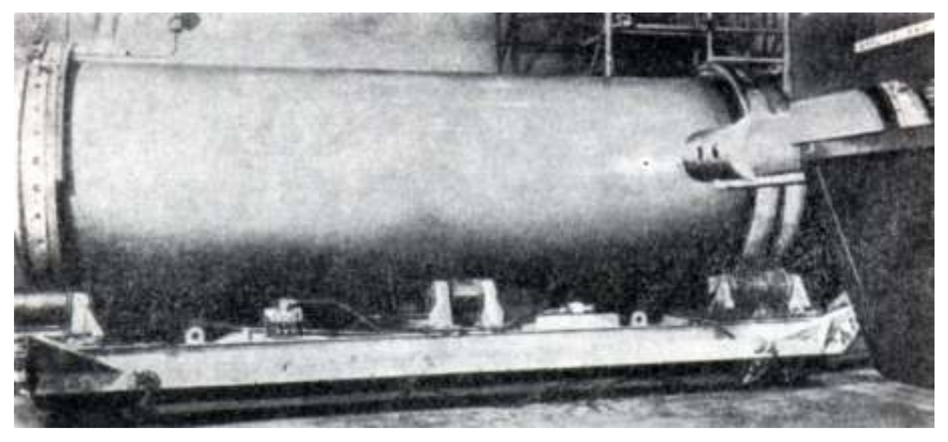
الشكل 114

الفحص النهائي :

إن الفحص في أثناء سير طريقة التصنيع يكون هاماً وبشكل كبير . وبواسطة التحليل الكيماوي لنوعية معظم المكونات فإنها تبقى (أي النوعية) ضمن الحدود النوعية . يكون الفحص المرئي لسطح المقصورة ولشروط البطانة قبل القيام بالسبك ، ويجب أن يستخدم التحليل الغربالي لتفحص حجم الجزيئات للمادة المؤكسدة . وكما هو الأمر بالنسبة لمعظم المواد البلاستيكية فإن ضبط نوعية

المنتج يمكن ضمانها فقط بواسطة الضبط الحذر للمتغيرات التي تؤثر على بلمرة المادة .

ونقصد بالمتغيرات درجة الحرارة ، الزمن ، معدل المزج والخلط وكمية المواد المكونة وهي أمور هامة جداً وعندما تمزج المواد ، يصبح من الصعب تحليلها بشكل كميّ . وهذا الأمر يكون صحيحاً عندما تكتمل عملية Curing . وبعد هذه العملية ، يطحن الوقود الدفعي وتمر المقصورة عبر سلسلة من مراحل الفحص بما في ذلك الوزن ، الفحص الإشعاعي ، أشعة x (الشكل 115) الفحص لكشف الفلورية ، مقاييس المعايرة ، والفحص بأجهزة المقارنة البصرية

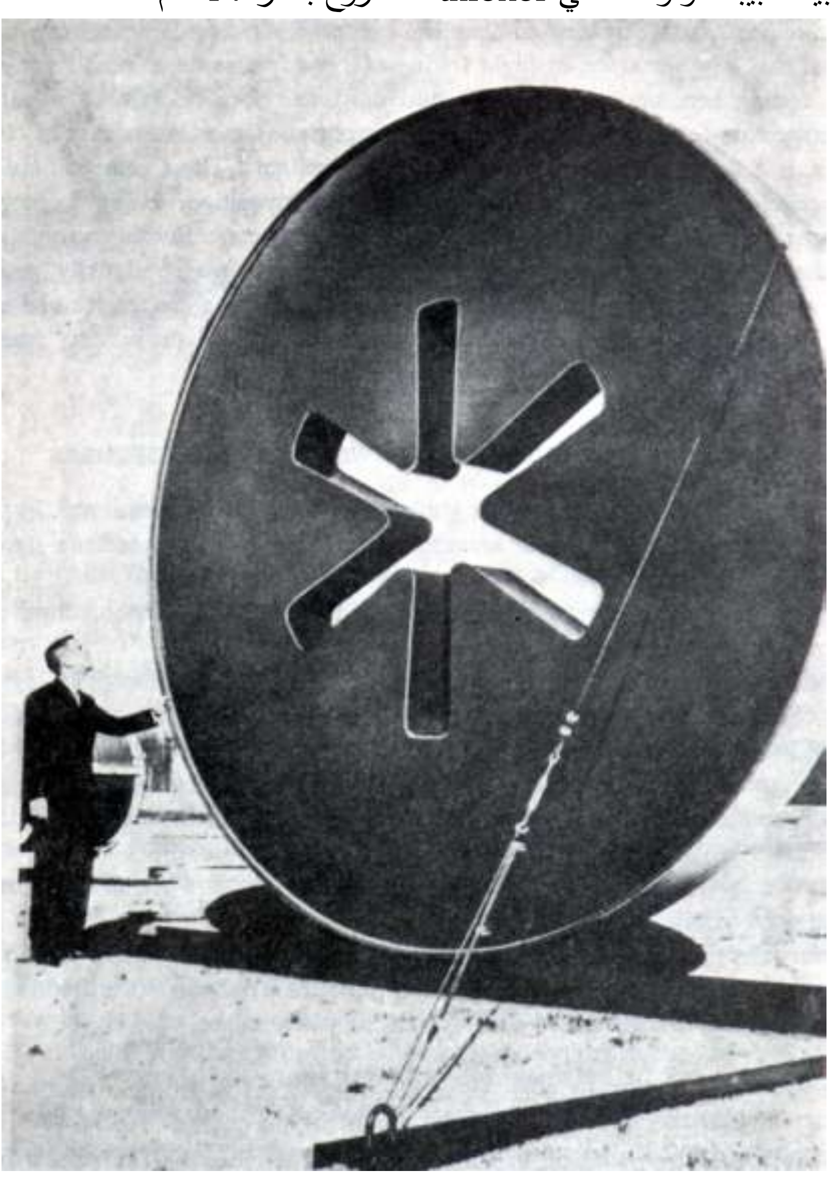


الشكل 115

يمكن إعطاء الصواريخ الصغيرة فحصاً نهائياً بواسطة الاختبار الثابت أو الطيراني لعينة العشوائي . وبصواريخ كهذه ، مثل هذه الاختبارات تصبح غالية جداً ويجب الاحتفاظ بها إلى أدنى حد . إن الفحص الخاص باستقرارية التخزين وهو العامل الأهم في حالة أستيرات النتريك ، وهو مسألة مختلفة مع الوقود الدفعي المؤلف .

وهذه التراكيب على العكس من نترو السيليلوز لا يخضع لتفكك تلقائي وعفوي، إلا أن الأنظمة المؤلفة تخضع لتغير في الصفات والميزات خلال عملية التخزين

وقد تتغير ميزات الاحتراق والخواص الفيزيائية لمثل القوة التوترية (أي قابلية الشد والمط) قد تتغير وبشكل مستمر بمرور الزمن . وبتحسين التركيب وتقنيات Curing هذه التغيرات قد تقل بشكل ملحوظ . ويعطي الشكل 116 قطاعاً تصالبياً لحبيبة الوقود الدفعي thiokol لصاروخ بقطر 14 قدم .



الشكل 116

خلائط من بيركلورات مع مواد ملدنة أخرى :

من البدائل الممكنة يمكننا أن نذكر المطاط الصناعي . وخاصة خلطات بيركلورات البوتاسيوم أو الأمونيوم مع بولمير مشترك السيترين بوتادئين والتي يوصى بها . وهناك القليل من المعلومات حول طريقة التصنيع وعن ميزات هذه التراكيب . ومن بين مواد التلدين العديدة والتي أوصى بها كمواد قابلة للاشتعال للوقود الدفعي هناك مركبات بولي يورثان ذات الأهمية الواعدة .

وهناك ثلاثة أمور بنائية أساسية والتي تستخدم من أجل غلاف الوقود المطاطي – من بولي يورثان وهي : triols 1 – dirisocy anates الوزن الجزيئي المنخفض و diols ذات السلسلة الطويلة المركبات العضوية الخطية التي عند كل نهاية بواسطة مجموعات هيدروكسيل بأوزان جزيئية تتراوح من 2000 – 1000

يعطي diols البولمير المشترك المشتقة من اكسيد الايثيلين ورباعي هيدروفوران ، مركبات بولي يورثان الخطية ذات الميزات الفيزيائية العالية .

إن المشكلة الأساسية في تصنيع الوقود الدفعي بولي يورثان تكمن في تحديد النقطة التي يخفض عندها الوقود الدفعي uncured والمعالج إلى حد التماسك المنسجم والمتناسق وذلك من أجل الحصول على أداء انفجاري قابل للاعادة بنتائج مطابقة .

خلطات بيركلورات مع المواد البلاستيكية :

من بين المواد البلاستيكية الأخرى ، والتي بالإضافة إلى كونها مكونات قابلة للاشتعال لهذه الخلطات ، فإنها تنفع في أن تكون روابط تفرض القوة الميكانيكية لهذه المقذوفات ، وقد أصبحت المواد التالية مؤخراً ذات أهمية ملحوظة ونعني بها ميتا أكريلات الميثيل – بولي السيترين ، كذلك يطلق على الخلطات مع بيركلورات الأمونيوم اسم Areoplex N ، والخلطات مع بيركلورات البوتاسيوم تعرف باسم Aeroplex K .

ومن بين الدراسات القليلة حول الميزات الفيزيائية والكيميائية لهذه الخلطات هناك الدراسات التي قدمها Alterman و Katchalsky وهي تستحق الملاحظة والاهتمام وذلك لأنها تحتوي على بيانات حول عدد من الخلطات الفيزيائية – الكيميائية الصلبة لبولي ميتا أكريلات الميثيل مع بيركلورات البوتاسيوم .

إن الأرقام المستحصل عليها من قبل العلماء معطاة في الجدول (86) .

TABLE 86

Composition (% by weight)		Density g/cm³	Specific heat cal/g	Heat of decomposition kcal/kg	Flame temperature °K	Ignition temperature with 20 sec delay °K	Rate of burning (cm/sec) at pressures of:		
Methyl polymethacrylate	$KClO_4$						30 atm	50 atm	100 atm
20	80	1.88	0.241	800	3750	925	1.41	–	–
22.5	77.5	1.88	0.247	832	3770	927	1.43	2.34	5.48
25	75	1.86	0.254	859	3778	930	1.38	2.33	–
30	70	1.82	0.267	828	3518	936	1.17	2.12	–

إن درجة حرارة اللهب العالية جداً للخلطات المذكور أعلاه تستحق الاهتمام والوقوف عندها . وفي أغلبية مركبات نترو السيللوز غير المدخنة أو مساحيق نتروجليسرين ، تعتبر هذه الحرارة منخفضة و بشكل ملحوظ فهي تبلغ 2000 – 3000 كالوري .

ومؤخراً تم لفت الانتباه إلى الاستخدام الممكن لراتنجات بولي استير من نموذج ألكيد Alkyd كرباط قابل للاشتعال للوقود الدفعي المؤلف .

إن استخدام راتنجات بولي استير من حمض الماليك ، حمض الأدبيك ، أو حمض فثاليك قد تم اقتراحه وميزته الأساسية هي انه يمكن Cured على البارد بواسطة إضافة السيترين أو ثنائي ألليل فثالات . كذلك يمكن القيام بـ Cured المقذوفات عند درجات حرارة منخفضة نسبياً . هذه الروابط والأغلفة تمتلك ميزات هامة جداً من أجل تيسير التصنيع ومن أجل الحصول على منتج متجانس ومتناسق . وهكذا فإنها تمتلك لزوجة منخفضة عند السبك وبدون ترسب لمواد صلبة ، كما أنها تمتلك فعالية كافية من أجل إكمال Cured في درجة حرارة

منخفضة وتنبعث القليل من الحرارة عند البلمرة (مثل انبعاث حرارة أقل بكثير من حرارة بلمرة أكريلات الميثيل) .

ومن بين الدراسات المقدمة حول هذا الموضوع هناك الأبحاث التي قام بها Andersen ، Bills ، Mishuck ، Moe و Schultz حول آلية احتراق مزيج مؤلف من 75 ٪ من NH_4ClO_4 و 25 ٪ من بولي استير مع السيترين كذلك فإن العمل الذي قام به Grodzinski الذي قام بفحص التفكك الحراري لخلطات العديد من المواد القابلة للاشتعال مع بيركلورات البوتاسيوم بنسبة 80/20 وزناً ولا يستهان بها وتستحق التوقف عندها .

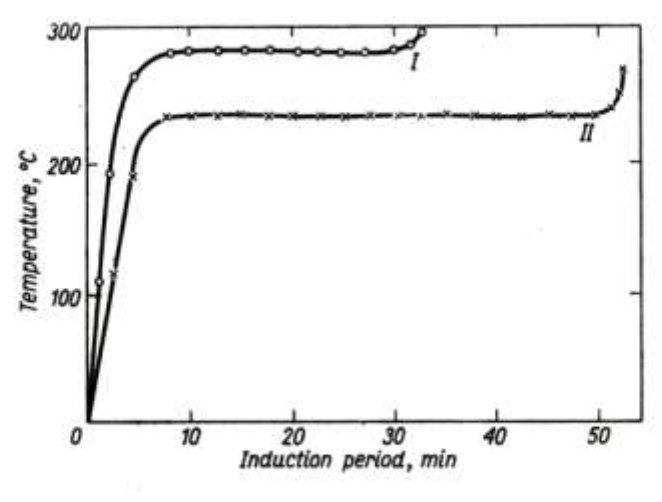
تشتمل المواد القابلة للاشتعال الإسفلت وبولي وراتنج بولي استير من الحموض غير المشبعة (المالييك) أو الحموض المشبعة . والأرقام التالية تميز درجة الحرارة التي يحدث عندها الانفجار ، بعد انقضاء فترة تحريض معينة أو (تأخر زمني) انظر الجدول (87) .

TABLE 87

Combustible ingredient	Temperature °C	Induction period min
Asphalt	320	75
Saturated polyester resin	340	10
Unsaturated polyester resin	290	32
Polyethylene	440	15
Paraffin oil	440	56
Starch	265	4
Cotton linters	245	5
Graphite	305	2
Active carbon	315	3
Carbon black	440	3

تبلغ درجة حرارة الاشتعال لعينة من المزيج $KClO_4$ مع راتنج بولي استير غير المشبع المقدم إلى ثرموستات مسخن إلى الدرجة 296 ْم بالنظر إلى الزمن وهو موضح في الشكل 117 (المنحني 1) يشابه المنحني المعطى من قبل Roginskii من أجل نتروجليسرين المسخن في الدرجة 41 ْم وبوجود حمض

النتريك كوسيط . وهنا كانت درجة حرارة العينة قبل الانفجار تماماً 298 ْم أي أنها أعلى بمقدار 2 درجة من درجة الحرارة المحيطية . ويماثل المنحني II نتيجة تجربة مشابهة مع خليط من بيركلورات البوتاسيوم وجليكول الايثيلين .



الشكل 117

يؤكد Grodzinski أن إضافة كلورات البوتاسيوم أو الليثيوم لهذه الخلطات لا تغير درجة حرارة الاشتعال بل تقلل من فترة التحريض . وقد درس Gordon و Campbell التفكك الحراري لخلطات من بيركلورات البوتاسيوم مع الفحم النباتي أو الحيواني في الدرجة 300 – 360 ْم وقد نشرت مؤخراً بعض المعلومات التقنية حول تقنية الوقود الدفعي المؤلف الذي قدمته Aerojet General Corporation حيث يطحن بيركلورات الأمونيوم إلى جزيئات ذات أحجام تتراوح من 1 إلى 200 μ وبعد ذلك تمزج لتشكل مزيجاً ذو أحجام جزيئية متعددة ومتنوعة والتي تعطي أفضل الميزات الانفجارية والميكانيكية .

يمزج بيركلورات الألمنيوم مع وقود بولي بوتادئين – أكريل نتريل السائل ، مادة بلاستيكية سائلة ومسحوق الألمنيوم (الشكل 118) . تغطى علبة (صندوق) المحرك بشكل داخلي بمركب مقاوم للصدأ ، ومعزول بمطاط النتريل المملوء بالسيليكا وأخيراً يبطن ببولمير بولي بوتادئين – المطاط المشابه للوقود

الدفعي والرباط (الغلاف) (الشكل 119) . تتم Cured البولمير بنفس الطريقة العادية يتم سبك وصب الوقود الدفعي عبر " bayonets " من وعاء السبك إلى الصندوق (الشكل 120) .



الشكل 118

الخلطات مع نترات الأمونيوم :

إن الخلطات الحاوية على نترات الأمونيوم تم اقتراحها كمواد من أجل الدفع الصاروخي . وبالنسبة لـ J.Taulor فإن ثاني كرومات البوتاسيوم يكون وسيطاً كافياً لعملية تفكك نترات الأمونيوم .

وقد وجد J.Taulor و Sillitto أن الخلطات الخاصة بالدفع الصاروخي مع نترات الأمونيوم كمكون أساسي يجب أن تحتوي على ثاني كرومات الأمونيوم والذي يسهّل بداية تفكك نترات الأمونيوم وبالتالي يدعم ويساند هذا التفكك .

وهؤلاء العلماء يقترحون استخدام خلطات صهورة حاوية على نترات الأمونيوم (من النموذج المذكور سابقاً) والتي يُصب فيها الوقود الدفعي ,   (الحبيبات

) إن للحبيبات التي تكون على شكل أنبوب كثافة عالية وهي ملائمة من أجل الصواريخ ذات الماسورة الصغيرة .



الشكل 119

إن تركيب كلا الخليطين من هذا النوع معطى في الجدول (88) . إن لهذه الخلطات كثافة تقدر بحوالي 1.7 ، وخلال التفكك ، تبعث هذه الخلطات كمية 1150 – 1350 مل من الغاز لكل كغ .

تتألف الخلطات الأخرى من نترات الأمونيوم المنشط بثاني كرومات الأمونيوم + مكون قابل للاشتعال والذي يعمل عمل رباط . والقليل يعرف عن تركيب هذه الخلطات .

طوّر Phillips Petrolum في الولايات المتحدة الوقود الدفعي المؤلف من نترات الأمونيوم كمادة مؤكسدة والمطاط كمادة قابلة للاشتعال وعامل الربط . يتألف المطاط من المطاط الصناعي ومكونات مطاطية مماثلة كأسود الكربون (

لتحسين الميزات الميكانيكية للمطاط) ، المادة مسرّعة ومادة مانعة للأكسدة . ولتزويد المطاط بميزة مرنة بشكل كافي وذلك ليعطي تركيباً متجانساً عند الخلط تضاف كمية معينة من مواد التلدين .

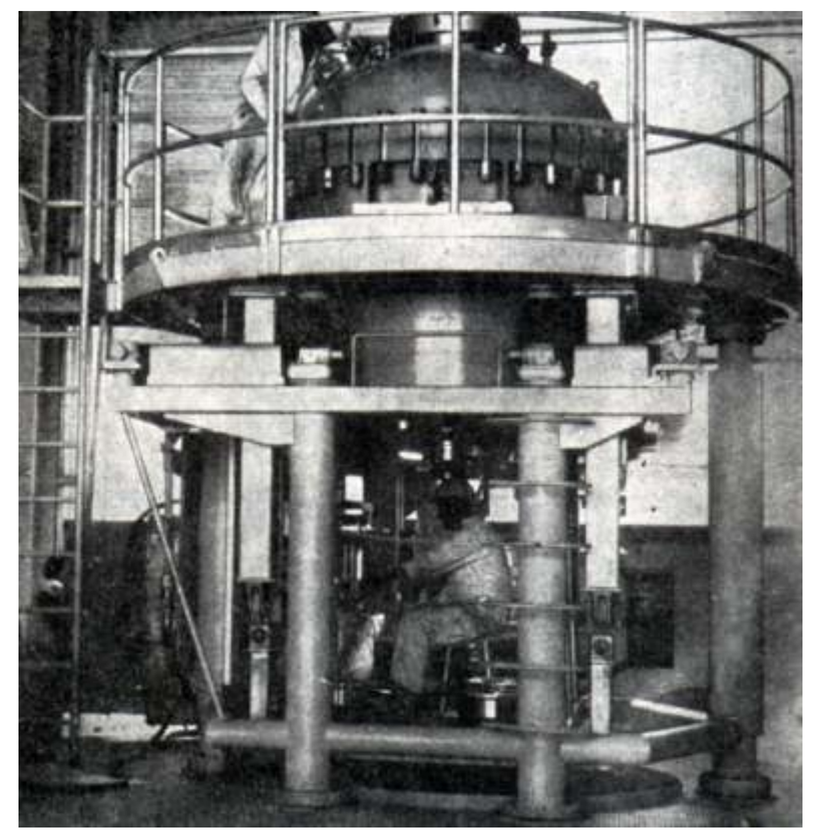
TABLE 88

	Oxidizing mixture	Mixtures giving complete combustion
NH_4NO_3	72	58
$NaNO_3$	16	–
NH_4Cl	4	–
Nitroguanidine	–	11.6
Dicyandiamide	–	7.2
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	8	8
Melting point (°C)	115–120	105

بينما يكون نترات الأمونيوم مادة مؤكسدة بطيئة ، فإنه تضاف إليه كميات صغيرة من الوسيط ونعني به ثاني كرومات البوتاسيوم . ويكون تركيب المسحوق كالتالي :

نترات الأمونيوم	83 ٪
الوسيط القابل للاشتعال	2.3 ٪
المطاط الصناعي	10 ٪
أسود الكربون	2 ٪
مادة Cured	0.4 ٪
المادة اللدنة	2.0 ٪
المادة المانعة	0.3 ٪

يتألف تصنيع هذا المسحوق من الخطوات والمراحل التالية :



الشكل 120

الطحن : يُطحن نترات الأمونيوم حتى يستحصل على حبيبات ذات حجم جزيئي يتراوح من 5 إلى 500 μ . تسيطر نعومته ودقة الطحن على معدل احتراق الخليط ، ويمزج المطاط الصناعي مع مكونات مثل أسود الكربون ، مادة ملدنة، مادة مسرّعة و مادة مانعة . يتم المزج على اسطوانات تستخدم بشكل شائع في صناعة المطاط .

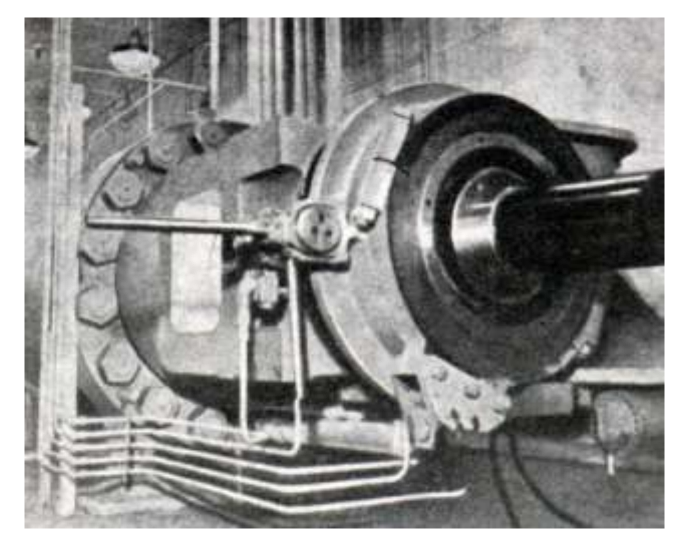
المزج النهائي : يضاف نترات الأمونيوم المطحون والوسيط القابل للاشتعال إلى الوقود المتشكل والذي يعمل في نفس الوقت عمل الرباط . هذه المرحلة الأخيرة من الخلط تتم ما بين الاسطوانات المسخنة إلى الدرجة 50 – 60 ْم ، وبحيث ألا تتجاوز درجة الحرارة الدرجة ˚60م تستمر عملية الخلط النهائية لمدة نصف ساعة إلى ساعتين .

الضغط : تتشكل الكتلة المتجانسة الساخنة على شكل مكبس انبثاقي يُشغل هيدروليكياً من النموذج المستخدم من أجل المسحوق عديم الدخان (الشكل 121) . وعادة ما يكون ذو شكل صليبي وتقطع مقصلة المادة المنبثقة إلى الأطوال اللازمة والمرغوبة . تغطى السطوح الخارجية لفروع الصليب بمادة لا تحترق بسهولة (مثلاً قطع طويلة ضيقة من أسيتات السيليلوز الملدن أو بولي السيترين بثخانة 1.5 – 5 ملم) ويثبت في المكان بواسطة الإسمنت وذلك لمنع الاحتراق غير المنتظم في السطح .

Curing : إن المرحلة الأخيرة في تصنيع الوقود الدفعي هي Curing الغلاف (الرباط) . توضع المادة التي تتخذ شكلاً معيناً في فرن Curing لمدة 16 – 48 ساعة في الدرجة 80 – 110 ْم .إن درجة حرارة وأمد هذه العملية يعتمد على تركيب الخليط ، أبعاد المقذوف والميزات الفيزيائية المرغوبة . وبعد عملية Curing ، تعطى المقذوفات أبعادها النهائية . وفي بعض الصواريخ يسمح لاحتمال بعدي عالي وقد تفرض الأبعاد النهائية قبل Curing . ويذكر Dekker و Zimmerman الوقود الدفعي نترات الأمونيوم المسبوك الحاوي على رابط (غلاف) سيترين بولي استير أكريلات الميثيل .

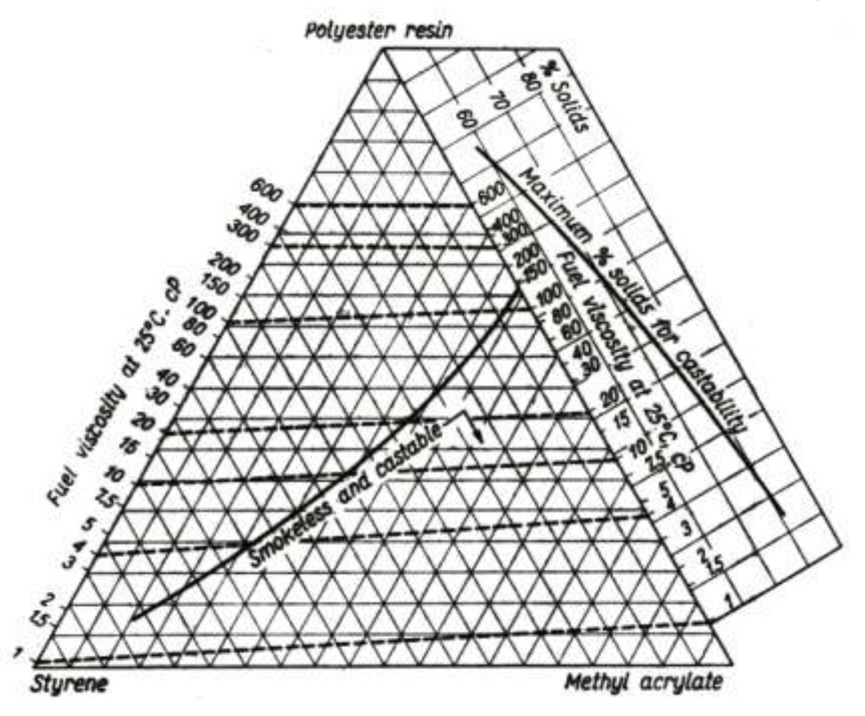
وقد كان التركيب المطابق للوقود الدفعي من النموذج AMT-2011 كالتالي :

نترات الأمونيوم	72.79 ٪
راتنج بولي استير Genpol A-20	9.79 ٪
أكريلات الميثيل	12.22 ٪
السيترين	2.22 ٪
كيتون ايثيل الميثيل	0.49 ٪
أوكتاوات الكوبالت (1 ٪ في السيترين)	0.25 ٪
ليسثين Lecithin (10 ٪ في السيترين)	0.25 ٪
ثاني كرومات الأمونيوم	1.99 ٪



الشكل 121

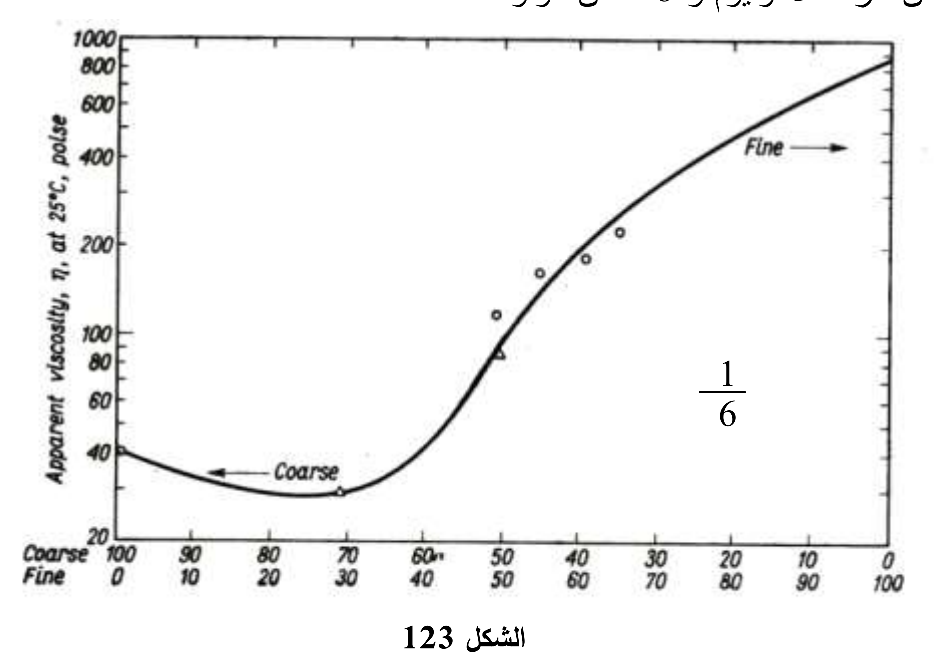
يتحد الرباط (الغلاف) نفسه (راتنج بولي استير Genpol A-20 ، السيترين و اكريلات الميثيل) مع وسيط البلمرة الضروري (بيروكسيد كيتون ايثيل الميثيل) والمادة المسرّعة أوكتاولت الكوبالت أو النفثينات .



الشكل 122

إن لزوجة الرباط تعدّل بواسطة تغير نسبة بولي الاستير إلى المركب الكيماوي المستقل الجزيئات وذلك للتوصل إلى تركيب قابل للصب والسبك (الشكل 122) . وقد استخدم Lecithin للتقليل من اللزوجة . كما أن نسبة المادة المؤكسدة يجب أن تكون عالية وتصل إلى 82 ٪ . وقد أعطى هذا حداً من أجل قابلية صب وسكب المزيج .

يمكن التوصل للمحتوى العالي من المادة المؤكسدة الصلبة بواسطة اختيار نترات الأمونيوم ذو الحجم الجزيئي النوعي . وباستخدام معدلين حجمين جزيئين واللذين يكون فيهما نسبة 70 ٪ خشناً و 30 ٪ ناعماً ودقيقاً (بلغ حجم البلورات الدقيقة تقريباً حجم المادة الخشنة ، يمكن الحصول على مادة مؤكسدة ذات كثافة حجمية عالية . وقد كانت فقط كمية صغيرة تقدر (بـ 18 ٪) من الرباط (الغلاف) Uncured كافية للحصول على وقود دفعي قابل للصب والسبك . يمكن الحصول على زيادة كبيرة في نسبة الغلاف (الرباط) بواسطة تقديم حجم جزيئي ثالث مختلف بشكل مميز . ويتألف المزيج المتكافئ (النقي) من 92 ٪ من نترات الأمونيوم و 8 ٪ من الوقود .



الشكل 123

لقد وجد للوقود الدفعي استخداماً في وحدات القدرة المساعدة أو الاضطرارية في الطائرات (JATO – jet assisted take off) وبأداء جيد في درجة حرارة تصل إلى –75 إلى 180° فهرنهايت (أي – 59 إلى 82 ْم) .

TABLE 89

TYPICAL PROPELLANTS WITH AMMONIUM NITRATE AS OXIDIZER

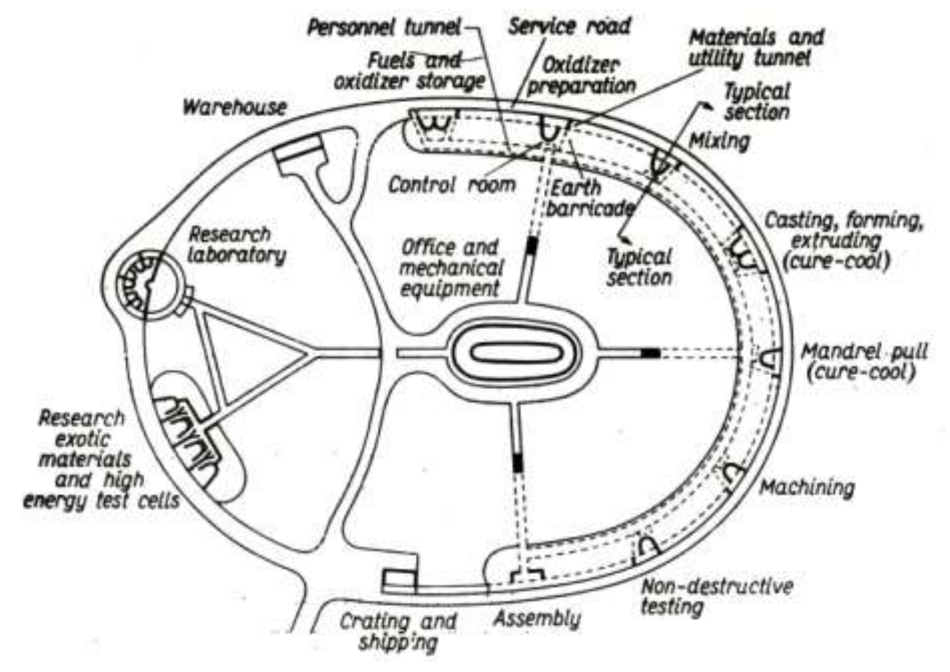
	Castable %	Extrudable %
Liquid polymer	10.8	–
Rubber polymer	–	12.0
Filler	–	2.5
Plasticizer	3.0	2.5
Curing agent	1.0	0.5
Anti-oxidant	0.2	0.4
Metal powder	16.0	–
Oxidizer	68.0	80.0
Catalyst	1.0	2.1

وقد أعطى Greek ، Dougherty و Mundy صفتين مطابقتين من أجل الوقود الدفعي نترات الأمونيوم القابل للسبك والقابل للانبثاق . (الجدول 89) .

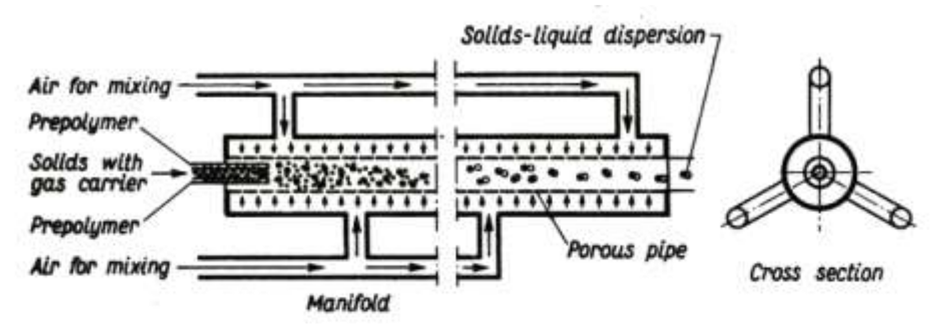
وقد أعطى نفس العلماء مخططاً عاماً للعمل (الشكل 124) وهذه الأنواع من الوقود الدفعي تمتلك ميزات عديدة إذ أنها تعطي انفلاتاً للغازات المستهلكة غير مدخن ، وهي كذلك غير صدئة وغير حاتة ولها معدل احتراق منخفض ودرجة حرارة منخفضة للهب .

طرق جديدة من أجل خلط المكونات للوقود الدفعي المؤلف :

هناك طريقة من أجل الخلط الهوائي (الذي يعمل بالهواء المضغوط) المستمر لمكونات الوقود الدفعي المؤلف الصلب وقد طورتها الولايات المتحدة في Naval Propellant Plant , Indianttead , Md . وحسب رأي A.J.Colli تنقل المواد الصلبة والسائلة (المؤكسدات و Prepolymer) بشكل هوائي عبر أنبوب مسامي . والهواء المتدفق إلى الأنبوب عبر الثقوب يؤمن مزج وخلط دوّامي وكامل العملية موضحة بيانياً في الشكل 125 .



الشكل 124



الشكل 125

إن الذي يترك الجهاز يجب أن ينزع عنه الهواء . والهواء يزال عن Solids – Liquid dispersion بواسطة فاصل مركزي وذلك قبل أن تسبك ويصب الوقود الدفعي خوائياً وتتم Cured .

إن الهدف الأساسي من استخدام العملية المستمرة هو تحقيق درجة عالية من الأمن والسلامة مع مردود عالي وتتواجد فقط كمية صغيرة جداً في المزيج وعند زمن محدد ومعطى ، وتكون المكونات أو المواد في اتصال وتماس فقط لفترة جزء من الثانية . وعند معالجة "1" ليبرة في الخلائط ، يتم التوصل إلى مردود يقدر بـ

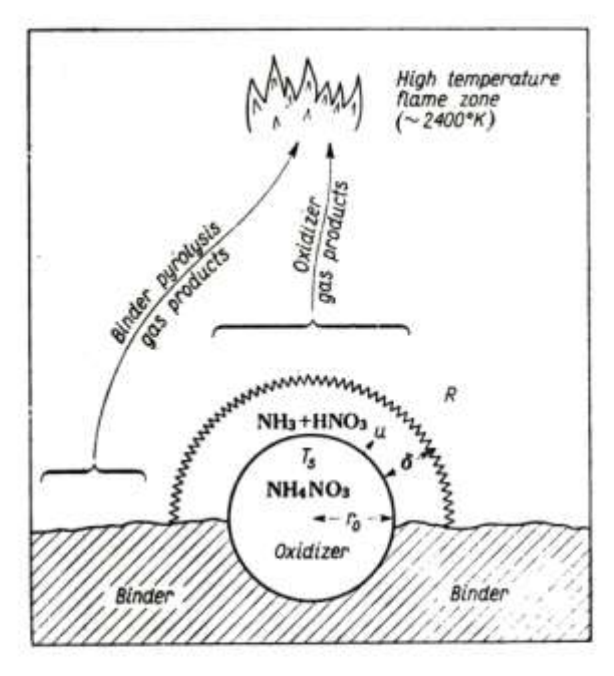
5000 ليبرة لكل ساعة . يحرّك الغاز الحامل ، المواد الصلبة والقطرات بشكل عشوائي مسبباً بذلك حدوث مزج (خلط) وثيق (دقيق) كذلك يمنع الغاز المادة من الالتصاق بجدران الأنبوب وبينما تتحرك الجزيئات الصلبة والقطرات السائلة المرافقة عبر الأنبوب ، فإنه يختفي التوزع (الإشعاعي) نصف القطري غير المنتظم ما بين الحالتين .

وقد جرت الكثير من الدراسات والأبحاث حول آلية احتراق المزيج الحاوي على نترات الأمونيوم والتي قدمها Chaiken و Andersen ، Bills ، Mishuck ، Moe و Schultz . وقد اعتمدت هذه الدراسات والأبحاث على نظرية : (درجتي حرارة) الوقود الدفعي المحترق .

وحسب هذه النظرية ، فمن المفترض أن تبدأ المادة المؤكسدة في الوقود الدفعي المؤلف الحاوي على نترات الأمونيوم بالتحول إلى غاز في درجة حرارة تصل إلى 600 كالوري وذلك بسبب التفاعل الماص للحرارة الناشئ عن تشكل الأمونيا وحمض النتريك . هذه المنتجات الغازية ، بعد ذلك تخضع لتفاعلات أجهزة ناشرة للحرارة ، معطية لهباً تصل حرارته إلى حوالي ˚1250 كالوري بجوار المادة المحترقة . ودرجة الحرارة هذه تسبب انحلالاً حرارياً للرابطة (الغلاف) العضوية تتفاعل المنتجات الغازية لهذا التفاعل كل حسب دوره مع المنتجات الغازية الناتجة عن الانحلال الحراري للمادة المؤكسدة وذلك لتخلق لهباً ساخناً تصل قدرته إلى 2400 ْ كالوري عند مسافة معينة من سطح المقذوف .

يمثل الرسم البياني (الشكل 126) الذي قدمه Chaiken صورة مبسطة لهذه الميكانيكية . وقد فحص Andersen عدداً من الخلطات المؤلفة من نترات الأمونيوم وبولي السيترين مع أوزان جزيئية متعددة وتم اختيار تحديد معدل حرارة سطح المادة المؤكسدة (573 – 599 ْ كالوري) وكذلك درجة حرارة الرباط (الغلاف) (والتي تتراوح من 796 ْ كالوري بالنسبة لبولي السيترين ذو الوزن الجزيئي المنخفض MW = 142.000 إلى 979 ْ كالوري بالنسبة لبولي

السيترين ذو الوزن الجزيئي العالي MW = 500.000) وفي الخلطات مع ميثا كريلات تكون الأرقام المرافقة هي 562 و 950° كالوري وفي الخلطات مع السيترين – بولي استير البولمير المشترك تبلغ درجة حرارة المادة المؤكسدة 582° كالوري و درجة حرارة البولمير المشترك 1020° كالوري .



كذلك حصل Andersen على نتيجة مشابهة لخلطات من نترات الأمونيوم مع البولمير المشترك أكريلات – السيترين – بولي استير ومع البولمير المشترك السيترين – بوتادئين . كذلك فقد اقترحوا نفس الآلية المنطبقة على خليط من بيركلورات الأمونيوم مع البولمير المشترك السيترين – بوتادئين .

إن معدل احتراق الخلطات من نترات الأمونيوم مع البولميرات في ضغط 1000 ليبرة / إنش مربع (67 كغ / سم^2) عند الدرجة 60 ْ فهرنهايت (15 ْم) يتراوح ما بين 0.21 – 0.36 سم / ثانية .

أنواع أخرى للوقود المؤلف وميزاتها :

جمع Napoly المعلومات حول أنواع متعددة من الوقود الدفعي المؤلف وهي معطاة في الجدول 90 .

TABLE 90
CHARACTERISTIC OF SOME COMPOSITE PROPELLANTS [27]

Oxidizer / Combustible binder	NH_4ClO_4 Polybutadiene	NH_4NO_3 Cellulose acetate	NH_4ClO_4 Polyurethane	NH_4ClO_4 Polyurethane	NH_4ClO_4 Polyester	NH_4ClO_4 Polyvinyl chloride
Burning under pressure (kg/cm²)	1–140	1–140	1–140	14–125	30–140	1–120
Specific impulse I_s at $p=70$ kg/cm²	250	171	238	236	178	225
Rate of burning (mm/sec) under pressure $p=70$ kg/cm²	11.9	2.2	5.8	12.2	17.5	6.5–13.5
Exponent n in the equation $V=kp^n$	0.236	0.50	0.5	0.479	0.69	0.4
Density	1.74	1.55	1.72	1.74	1.88	1.64

وقد أعطى نفس العالم بعض البيانات حول الوقود الدفعي والذي يكون مادة متوسطة بين الوقود الدفعي المؤلف والوقود الدفعي ذو الأساس المضاعف . وهو مؤلف من بيركلورات الأمونيوم ومسحوق نتروجليسرين – نترو السيليلوز (مسحوق ذو أساس مضاعف) . كما أنه يعطي دفعاً نوعياً عالياً جداً I_S= 250 – 255 عند الوزن 70 كغ/ سم^2 كما أن له معدلاً احتراقياً عالياً يبلغ 17.3 ملم / ثانية (عند نفس الضغط) والأس الجبري n = 0.45 والكثافة تبلغ 1.75 .

الخلطات مع بكرات الأمونيوم :

خلال الحرب العالمية الثانية تم تطوير الخلطات مع بكرات الأمونيوم في بريطانيا ، وقد اعتبر بكرات الأمونيوم مادة مكونة رئيسية في الدفع الصاروخي وذلك حسب اقتراح عالم هذا الكتاب الحالي .

تحتوي هذه الخلطات كذلك على نترات الصوديوم أو البوتاسيوم رباط قابل للاشتعال . وفي الولايات المتحدة الأمريكية ، يتم تبني خلطات مماثلة ، وقد قدم Zaehringer التركيبتين التاليتين وهما موضحتان في الجدول (91) .

TABLE 91

COMPOSTION OF AMMONIUM PICRATE PROPELLANTS

Ingredients	Name	
	NDRC Type EJA 218 B	NDRC Type EJA 480
Ammonium picrate	46.6	46.4
Sodium nitrate	46.6	46.4
Buramine resin*	5.2	—
Ethyl cellulose-arochlor**	—	7.2
Santicizer 8***	1.6	—

* Thermosetting urea or melamine resin.
** Arochlor—chlorinated diphenyl.
*** A plasticizer.

الميزات الانفجارية للوقود الدفعي المؤلف :

لا ينفجر الوقود الدفعي المؤلف مع مواد ملدنة مثل thioko ، بولي يورثان بسهولة وسبب هذا هو التركيب غير المسامي . تمتلك معظم مقذوفات الوقود الدفعي المسبوكة كثافة عالية وبفضل هذه الكثافة فإنه من الصعب تفجيرها و[تكون عرضة للانفجار عندما تتمزق (تتشظى) وتوضع في داخل أوعية ذات درجة عالية من الحصر والعزلة .

الفصل الخامس

متفجرات ألغام التعدين

لقد كان المسحوق الأسود مادة انفجارية ضعيفة ، بطيئة المفعول كي تصبح عامل تفجير فعال . لذا فقد جرت محاولات استبدالها بمادة انفجارية أكثر قوة (مثلاً استبدال كلورات البوتاسيوم محل نترات البوتاسيوم) . وبداية ، لم يكن لهذا أهمية ، حتى النصف الثاني من القرن التاسع عشر ، عندما قدم إنتاج نتروجليسرين أبعاداً تطويرية جديدة . والحقيقة هي أن مادة نتروجليسرين هي مادة انفجارية قوية أكثر من المسحوق الأسود على الرغم من أن هذه الميزة يمكن الاستفادة منها بشكل كامل إلا أنها لم تكن واضحة مباشرة .

يحترق كل من المسحوق الأسود و نتروجليسرين بكبسولة اشتعال . وقد اسُتخدم كبسولة تفجير المسحوق الأسود مع نتروجليسرين . وفي كلا الحالتين تشتعل المواد الانفجارية ، ولكن لكونها تحترق في مكان محصور فإن ما يحدث هو الانفجار وليس تفجيراً . وعلى الرغم من ذلك ، فإن نتروجليسرين يعتبر مادة انفجارية مطابقة قادة على التفجير .

وهكذا فإن الطاقة الخامدة المتحررة عن تفجير نتروجليسرين لم يُستفاد منها وقد أصبح الاستغلال الملائم لنتروجليسرين المستحصل عليه هكذا هو بحالة صلبة ويكون من السهل التعامل معه . إلا أن ديناميت Guhr فشل في الاستفادة بشكل كامل من القوة الانفجارية لنتروجليسرين وذلك بسبب وجود نسبة كبيرة تصل إلى (25 ٪) من مادة التراب النُقاعي الخامل .

كان لاكتشاف الهلام الانفجاري والديناميت الحاوي على هلام انفجاري كمكون رئيسي خطوة باتجاه الأمام في طريق تحسين متفجرات الألغام وهناك تقدم آخر حدث في هذا المجال وهو استخدام نترات الأمونيوم كمكون رئيسي .

وفي عام 1867 منح كل من Ohlsson و Norrbin براءة اختراع للمادة الانفجارية Ammoniak-krut (مسحوق الأمونيوم الذي ذكرناه سابقاً) والتي تتألف من نترات الأمونيوم الممزوج مع 5 – 10 ٪ من الفحم النباتي ، وقد أضاف Ohlsson و Norrbin إلى هذا المزيج 10 – 30 ٪ من نتروجليسرين لجعل التفجر أسهل لزيادة قوة المادة الانفجارية . وبشكل مماثل بدأ Nobel إضافة نترات الأمونيوم إلى ديناميته .

إن الاستخدام الأوسع للمواد الانفجارية اليوم هو في مناجم الفحم ، وتستخدم بشكل واسع في تعدين الخامات (استخراج الركاز) ، في مقالع الحجارة ، وفي العديد من الأعمال الهندسية المدنية مثل بناء الطرق ، استصلاح الأراضي ، بناء الأنفاق ، وتغيير مجاري الأنهار ، وحتى في مجال إطفاء الحرائق ، مثل إطفاء حرائق آبار النفط . وفي السنوات الأخيرة ، تم استخدام كميات كبيرة من المواد الانفجارية في التنقيب ، الاستكشاف الزلزالي لحقول نفطية جديدة ، عند القيام بالنسف في المناجم ، مقالع الحجارة ، تفجير وشق الطرق ، تدمير المنازل القديمة ، ...الخ ، فإن الخطوة الأولى تتمثل في تجويف الثقب لحشوة النسف الأسطوانية . تملأ الفجوة بخرطوشة أو أكثر من طلقات التفجير (والتي يبلغ وزنها عادة 100 غ وبقطر 30 ملم) . يركب للطلقة الأولى كبسولة تفجير أو مفجر كهربائي (تشتعل الطلقات في مناجم الفحم بواسطة المفجرات الكهربائية فقط) ويُسد ثقب حشوة النسف بإحكام بمادة حشو (دك) وغالباً ما تكون الطين الرطب . إن المادة الانفجارية المعدّة من أجل الاستخدام في مناجم الفحم يجب أن تكون آمنة عند التعامل بها ويجب أن تعمل بوجود مادة قابلة للاشتعال مثل الفحم. بالإضافة إلى ذلك ، فإنه لتقديم وإنتاج كتل وقطع فحمية جيدة يجب استخدام مواد انفجارية ذات فعالية و نشاط بطيء والتي تحل محل تجزئة الفحم وبشكل مناقض ومعاكس ، فإنه في تفجير الصخور يتطلب الأمر استخدام قوة انفجارية أعظم وعامل الأمن والسلامة هنا يكون أقل أهمية .

دراسات و أبحاث حول أمان المواد الانفجارية (الألغام) التعدينية :

إن الاستخدام المتزايد للمواد الانفجارية في مجال الألغام قد زاد وبشكل كبير من مردود الفحم إلا أنه قد حدثت العديد من الانفجارات الغازية في المناجم حيث استخدم المسحوق الأسود ولم يخفف تطوير نتروجليسرين والتراكيب الانفجارية الأكثر حداثة من خطرها . وكلما تطورت الصناعة كلما زاد الطلب على الفحم ، وأصبح جانب الأمن والسلامة في المتفجرات المستخدمة في المناجم ملحاً وهاماً .

على الرغم من أن انفجارات غاز المناجم (وهو مزيج من الميتان وهيدروكربونيات أخرى) في المناجم كانت شارة الإنذار في القرن التاسع عشر في العديد من المؤسسات العلمية القديمة مثل أكاديمية باريس و Royal Society في لندن ، كما أن العالم العلمي والتقني بشكل عام كان قليل الاهتمام بهذه الانفجارات. إلا أن الانفجار الذي حدث في عام 1812 و الذي حدث في Branding Main بالقرب من Gateshead - on – Tyne في إنكلترا والذي قتل 92 عامل منجم كان له شيوع كبير فقد أدت الكارثة إلى تشكل " The Sunderland Society " في عام 1813 من أجل منع حدوث الحوادث في مناجم الفحم . نجحت الهيئة أو الجمعية في إقناع وحث Sir Hamphery Davy بإشغال نفسه والاهتمام بهذه المشكلة وفي عام 1815 ابتكر مصباح الأمان المعروف جيداً ، وقد حدثت خطوة تقدمية أخرى في بريطانيا بدأ بها عصر حديث في مجال تعدين الفحم (Culed by j.Taylor and Gay) وفي عام 1877 تشكلت جمعية de Crison Commission في فرنسا . وقد بدأ العمل حول توضيح الشروط والظروف التي تتفجر ضمنها خلطات من الهواء والميثان (Mallaed و Lechatelier) .

وقد أكدت الدراسات أن هذه الخلطات تتفجر في الدرجة 650 ْم فترة مرور فترة تحريض معينة والتي تبلغ عندها هذه الدرجة 10 ثواني . وعند درجات حرارة أعلى ، تكون فترة التحريض أقصر (فمثلاً في الدرجة 100 ْم تقارب 1

ثانية) وعلى الرغم من أن درجة حرارة الانفجار لأي مادة انفجارية تكون أعلى بشكل ملحوظ من 650 ْم ، فإن المنتجات الغازية للانفجار تبرد بسرعة بسبب التمدد ، وتتحول كذلك كمية كبيرة من حرارة الانفجار إلى عمل ميكانيكي وذلك عند تفجر جدران ثقب حشوة النسف . وهكذا فإن انفجار مادة عالية الانفجار لا ينتج بالضرورة درجة حرارة والتي سوف ينفجر عندها مزيجاً من الهواء والميثان .

إن أمد اللهب الذي ينتجه الانفجار هو عامل هام آخر . إن لهب المادة العالية الانفجارية يكون ذو أمد قصير بشكل مفرط وقد لا يكون كافياً لإشعال غاز المناجم وعلى العكس من ذلك فإن اللهب الذي ينتجه احتراق المسحوق الأسود يستمر فترة أطول وهو لذلك أكثر خطورة ، وبوضوح ، فإن أمد ودرجة حرارة لهب الانفجار هي العوامل التي تحدد مدى أمن وسلامة المادة الانفجارية المستخدمة في المناجم .

وبالاعتماد على العديد من التجارب والاختبارات فإن Commission Grison ومؤخراً Commission de Substances Explosives التي يترأسها M.Berthelot و Lechatelier قدمتا في عام 1890 قواعد الأمن والسلامة التالية من أجل استخدام المواد الانفجارية في مناجم الفحم :

(1) عند الانفجار يجب ألا تترك المادة الانفجارية أي منتجات قابلة للاشتعال مثل CO ، الكربون ، H_2 .

(2) يجب ألا تتجاوز درجة حرارة التفجر المحسوبة من حرارة الانفجار ومن متوسط الحرارة النوعية للمنتجات الدرجة 1900 ْم من أجل المتفجرات المعدّة من أجل تخلخل الصخور و 1500 ْم من أجل الاستخدام في مناجم الفحم وعلى هذا الأساس فإن المسحوق الأسود يستثنى من أعمال مناجم الفحم ، وذلك لأنه مادة انفجارية تترك بقايا ومخلفات قابلة للاشتعال ولها درجة حرارة اشتعال عالية جداً (تقارب الدرجة 2400 ْم) . إن الحسابات النظرية لدرجة حرارة التفجر كمعيار ومقياس للأمان قد تم تبنيها في فرنسا ، بينما في باقي البلدان (ومؤخراً

في فرنسا) تم تقديم مقياس عملي على التقييم الاختباري والتجريبي لتأثير انفجار عينة من المادة الانفجارية على مزيج من الهواء والميثان أو على مستعلق من الغبار – الفحم في الهواء وتحت شروط مشابهة لتلك الموجودة في المناجم .

ولهذا السبب ، فقد تم ابتكار أروقة (قاعات مستطيلة) اختبارية تشابه وتحاكي شروط وظروف أروقة المناجم . ويتألف أحد هذه الأروقة (الشكل 149) من أنبوب إهليلجي أو أسطواني مصنوع من الحديد المطاوع ، إحدى نهايتي الأنبوب تكون مسدودة بصفيحة رقيقة تحاكي سطح المنجم . وهو كذلك مزود بهاون فولاذي ، والذي يقلد ويحاكي ثقب حشوة النسف .

يُفصل قطاع من الرواق الحاوي على الهاون المحمّل بالقذيفة الانفجارية بواسطة حاجز ورقي عن البقية وذلك لتشكيل حجرة (مقصورة) الانفجار والتي تملأ فيما بعد بكمية محددة من الميثان . تشعل القذيفة المتفجرة بشكل كهربائي بالمفجّر رقم (8) . تتم مراقبة سير الانفجار عبر فتحات مراقبة على طول الرواق ، بني الرواق الاختباري الأول في ألمانيا في Gelsenkirchen في عام 1880 وقد كان عبارة عن أنبوب ذو قطاع تصالبي إهليلجي 2 م^2 ، وبطول 35 م فيما بعد تم بناء رواق اختباري آخر في بريطانيا في Hebburr – Upon Tyen من قبل The North of England Institute of Minning and Mechanical Engineers وهو يتألف من أنبوب مصنوع من الحديد المطاوع بطول 101 قدم وقطر 3 قدم مع حاجز ورقي بقياس 22.5 قدم من النهاية المغلقة مشكلاً بذلك مقصورة الانفجار ، أما قطر الهاون فهو 1.5 إنش وبطول 42 إنش ، وتشعل المادة الانفجارية المدكوكة وغير المدكوكة حسب رأي J.Taylor و Gay .

إن الخلاصة التي نتوصل إليها من الأبحاث حول هذا الرواق هي أن المواد العالية الانفجار كانت أقل عرضة لإشعال مزيج قابل للاشتعال مؤلف من الهواء، الميثان والفحم – الغبار أكثر من المسحوق الأسود وقد بني رواق اختباري آخر

في بريطانيا في بداية القرن العشرين في Althofts من قبل Mining Association of Great Britain وقد كان طوله يزيد عن 200 م وقطره يبلغ 2.30 م ويفيد بشكل رئيسي في اختبار قابلية انفجار الفحم – الغبار وكذلك طرق منع حدوث ذلك (مثل الحجارة – الغبار ، المحشوة بـ بيكربونات الصوديوم ... الخ) .

وقد نشأ في عام 1896 ما يسمى بـ Home Office Testing Gallery Committee . تهدف هذه الجمعية إلى إنشاء وتأسيس أفضل الاختبارات من أجل تحديد مقاييس المواد الانفجارية في مناجم الفحم . وبناء على توصياتها فقد أنشأت محطة اختبارية في Woolwich في عام 1897 .

يبلغ طول الرواق الاختباري 27.5 قدم وبقطر 2.5 قدم وقد كان مملوءاً بوسط قابل للاشتعال (15 ٪ من غاز الفحم + 85 ٪ هواء) وللهاون الفولاذي فتحة تصل قطرها إلى 1.5 إنش . تم حشو ودك المقذوفات بالطين الجاف .

نقلت محطة الاختبار Home Office Testing Station إلى Rotherham في عام 1911 وأسس بدلاً منها رواق جديد . وقد كان قطره 5 أقدام وبحجرة انفجار يبلغ طولها 18 قدم كان طول الهاون الفولاذي 120 سم وبثقب قطره 55 ملم .

في عام 1921 أدت الصعوبات في مجال تأمين غاز الفحم في Rotherham إلى الانتقال المؤقت للاختبار إلى Ardeer وبالتالي إلى إنشاء محطة أبحاث جديدة في Buxton في عام 1922 .

وفي بلجيكا أنشأ الرواق الاختباري الرسمي في Frameries تحت إشراف Watteyne و Stassart في عام 1902 . وقد كان ذو قطاع تصالبي اهليلجي (1.85 م / 1.40 م) وبطول 85 م .

وفي فرنسا تم بناء رواقين اختباريين في Lievin في عام 1907 . وكلاهما كانا أسطوانيّ الشكل واحد منهما كان ذو قطاع تصالبي يبلغ 2 م2 وبطول 15م

وقد استخدم من أجل المواد الانفجارية الاختبارية . والآخر ذو قطاع يبلغ 2.80 م2 وبطول 300 م وقد استخدم من أجل فحص انفجار الغبار – الفحم وكلك الطرق لمنع حدوثها .

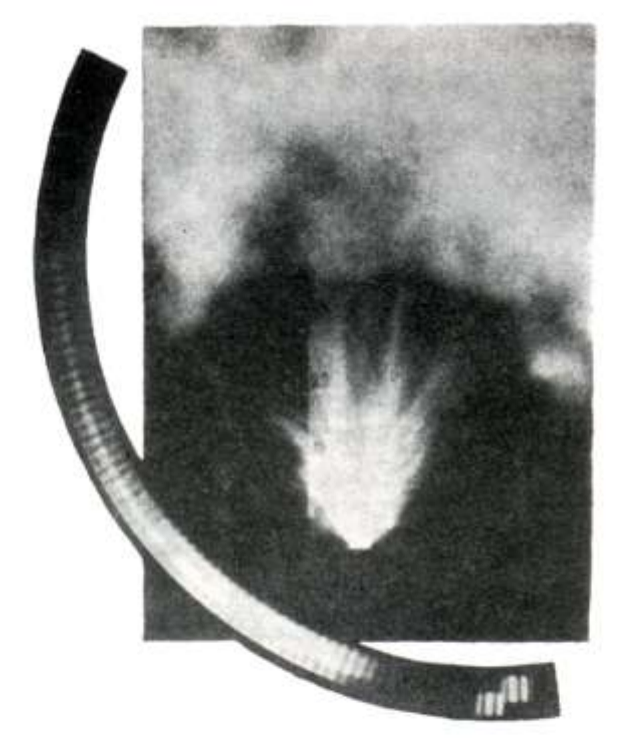
وفي النمسا – هنغاريا بدأ تشغيل رواقين في عام 1908 .

وفي الولايات المتحدة الأمريكية تم بناء رواق أسطواني بقطر 6 أقدام و 4 إنش وبطول 100 قدم في عام 1909 في Pittsburgh ، وقد ذكرت الكثير من أسماء وأماكن أروقة اختبارية أخرى لاحقاً (الجدول 108) .

وبالإضافة إلى التجارب والاختبارات في أروقة وقاعات الاختبار ، هناك أيضاً الأبحاث المخبرية بما في ذلك دراسة أنواع اللهب التي تقدمها المواد الانفجارية عندما تنفجر ، وقد درست أنواع اللهب هذه بشكل فوتوغرافي وذلك لتحديد أبعادها وكثافتها وأمدها .

والدراسات التالية تستحق الملاحظة والتوقف وهي دراسات Siersche Bichel و Mettengang ، wilkoszewski ، Will ، Taffanel و Dautriche وعند ملاحظة اللهب المقذوف (المسقط من هاون الرواق الاختباري ، توصل Payman Lemaine و Audibert إلى نتيجة مفادها أن اشتعال خلطات الهواء – الميثان قد يكون سببها الجزيئات المتوهجة المشكلة عن الانفجار والمقذوفة خارجاً فتحة حشوة النسف وبالاعتماد على دراسات اللهب ، قد تقسم المواد الانفجارية إلى مجموعتين أساسيتين :

(1) المواد الانفجارية ذات اللهب الثانوي والتي لا يكون لديها أكسجين كافي من أجل الاحتراق الكامل , وعند تفجر هذه المواد تتشكل منتجات قابلة للاشتعال مثل : CO ، H_2 ، CH_4 ... الخ .



الشكل 127

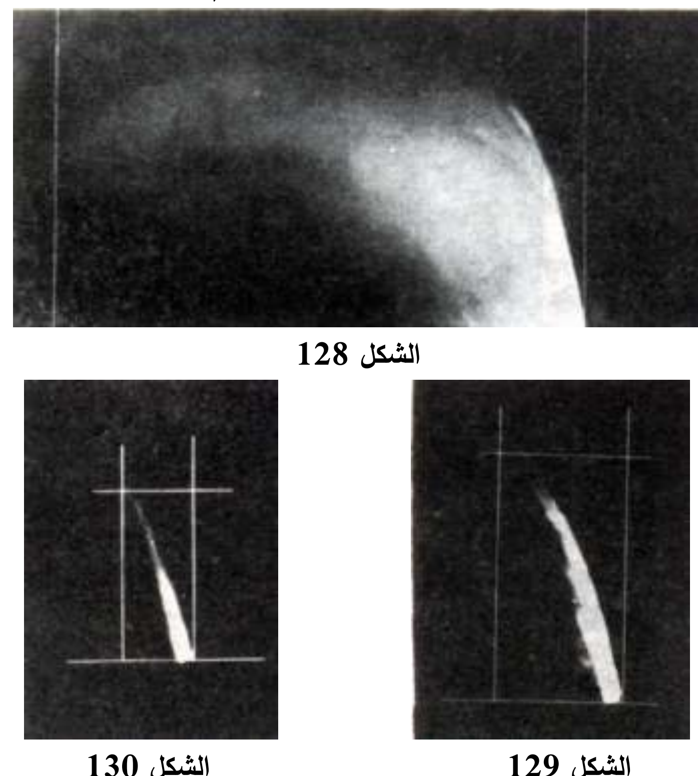
هذه المنتجات تصبح ممزوجة مع الهواء[1] وتقدم خلطات غازية قابلة للاشتعال والتي تنفصل بدورها معطية توهجاً وبريقاً للهب الثانوي (الشكل 127) ومن هذه المجموعة نذكر : ثلاثي نترو التولوين ، وحمض البكريك و قطن البارود . إن المسحوق الأسود الذي لا ينفجر ولكنه فقط ينفجر يعطي لهباً ثانوياً .

(2) المواد الانفجارية ذات اللهب الأولى فقط ، تضم هذه المجموعة كل الخلطات الحاوية على أكثر من عوامل أكسدة كافية وذلك لتأمين توازن أكسجيني إيجابي . وهي تختلف عن بعضها البعض من حيث كثافة اللهب . تعطي المواد

---

(1) مملاحظة وردت ذكرنا سابقاً.أن المتفجرات إيجابية الأكسجين قد تقدم كذلك منتجات قابلة للاشتعال على الرغم من أن ذلك يكون بكميات يمكن تجاهلها . إن كمية مثل هذه المنتجات تكون أكبر عند التفجر في الهواء الطلق

الانفجارية الصخرية (مثل الديناميت ، أي المواد الانفجارية بنيترو جليسرين) لهباً متوهجاً ذو درجة حرارة عالية وبأمد أطول نسبياً (الأشكال 128 و 129) .



الشكل 128

الشكل 129

الشكل 130

تعطي Permitted Explosive [2] لهباً ضعيفاً ذو درجة حرارة منخفضة وبأمد قصير .

ونتيجة لهذه الدراسات والأبحاث ، فقد سحبت المجموعة الأولى من المتفجرات من الاستعمال في مناجم الفحم . ويكون أمد اللهب الثانوي نوعاً ما أطول بحيث يشتعل المزيج الغازي بسهولة . أما المتفجرات الخاصة بتفجير الصخور والتابعة

(2) وهو مصطلح إنكليزي يطلق على المواد الانفجارية المعدّة لتعدين الفحم والتي اجتازت اختبارات خاصة كمواد انفجارية تضمن أمناً وسلامة كافية كي تستخدم في مناجم الفحم حيث توجد خلطات قابلة للاشتعال من الميثان والهواء . وفي الولايات المتحدة الأمريكية تسمى بالمتفجرات المسموح بها Permissible Explosives

للمجموعة (2) فإن لها درجة حرارة انفجارية عالية جداً ومن بينها سمح للديناميت أن يستخدم في تفجير الصخور في المناجم غير الملتهبة .

إن متفجرات نترات الأمونيوم من نفس المجموعة قد تشتعل بدون اشتعال واحتراق المزيج ميثان – هواء وحتى عندما تستخدم مقذوفات كبيرة نسبياً بينما يُشْعِل المواد الانفجارية الأخرى مزيجاً غازياً وذلك ما لم يستخدم بكميات صغيرة وهكذا فقد برز إلى الوجود مفهوم المقذوف الأعظمي الذي يمكن إشعاله بدون أن يسبب اشتعال مزيج محدد من الميثان – الهواء في رواق الاختبار . وهذا ما يسمى بـ " حد المقذوف " وقد أوضح هذا أنه بعيداً عن درجة حرارة لهب الانفجار (المحسوب من حرارة التفاعل ومتوسط الحرارة النوعية للمنتجات) هناك عوامل أخرى قد تعزز وتحرض حدوث انفجار ما .

والعامل الوحيد الذي يزيد من الخطورة هو المعدل العالي جداً للانفجار والضغط العالي F لتمدد كتلة الرصاص . إن الموجة الصدمية التي يقدمها الانفجار قد تشتمل على إنضغاط أديباتي سريع لخليط الميثان – الهواء . فكلما كان معدل الانفجار عالياً ، كلما كان الضغط عظيماً وبالتالي فإن يَزداد احتمال انفجار مزيج الغاز . بالإضافة إلى ذلك ، فإن القدرة الناتجة عن الانفجار تقول إلى عمل فقط إلى حد صغير ، فقد يحدث أن الموجة الصدمية المتشكلة بهذه الطريقة قد تشتمل على انضغاط أديباتي لمزيج الغاز المشار إليه . هذا يعني أنه من الخطورة بمكان تحميل ثقب حشوة النسف بكمية من المادة الانفجارية تكون أكبر من الكمية الضرورية للعمل يدوياً . إن القدرة غير المستخدمة والفائضة قد تسبب حادثاً وذلك لأن كمية كبيرة من الحرارة لم تتحول إلى جهد (عمل) وبالتالي يكون لمنتجات الانفجار درجة حرارة أعلى . هذا يؤكد ويبرهن على ضرورة الملاحظة والمراقبة الصارمة والدقيقة لشحنة الأمان العظمى (حد الشحنة المقذوف) ، إلا أن مفهوم حد الشحنة قد تم مراجعته ودراسته مؤخراً . ظاهرياً يبدو أن هذا يخالف قاعدة استخدام المواد المتفجرة والتي لا تتفجر بل تنفجر فقط

(أو تحترق) مثل المسحوق الأسود ، وذلك كما ذكرنا أعلاه ، وهذا الاستخدام يكون غير آمناً ولكنه في الحقيقة هو عكس ذلك . ومن المهم الإشارة إلى أن كل من المواد الانفجارية غير المتفجرة ذات اللهب طويل الأمد (مثل المسحوق الأسود) والمواد الانفجارية التي تتميز بمعدل عالي من الانفجار واللتين تعطيان موجة صدمية ذات لون بنفسجي ، تعتبران غير آمنة .

فالمواد الانفجارية الآمنة هي تلك التي تمتاز بميزات مباشرة ، أي التي لا تعطي فقط معدلاً انفجارياً عالياً جداً وتمدداً في الكتلة الرصاصية ، بل تلك التي يستمر فيها تفاعل التفكك الانفجاري بسرعة أكبر من المسحوق الأسود الذي يحترق أو ينفجر ببطء نسبياً .

وقد أظهرت هذه الدراسات أنه لا يطرأ أي تعديل على المسحوق الأسود بإضافة " أملاح تبريد " أي تلك التي تخفض وتقلل من درجة حرارة اللهب (مثال : أوكسالات) والتي سوف تحسن من أمنه ومن جهة أخرى فإن وجود الدنياميت بنسبة 35 – 63 % من الأملاح الخاملة (غير الانفجارية مثل كربونات الصوديوم الحامضية ، أوكسالات الأمونيوم أو الأملاح الحاوية على ماء التبلور يزيد أمانها وسلامتها وذلك ليس فقط بواسطة خفض درجة حرارة للهب الانفجار، بل كذلك بواسطة خفض وتقليل قوتها الانفجارية . إن كلوريدات المعادن القلوية مثل البوتاسيوم والصوديوم تكون كافية ووافية في هذا المجال . كذلك وُجد أن الخلطات الحاوية على كمية كبيرة من نترات الأمونيوم (متفجرات نترات الأمونيوم) تضمن أماناً وسلامة أكثر من الديناميت أو متفجرات الكلورات أو بيركلورات وفي أوائل القرن الحالي ، تم لفت الانتباه إلى الخطر الذي يشكله غبار الفحم في المناجم . وحتى عام 1906 كان يعتقد في فرنسا أنه يمكن شرح هذا الخطر بشكل كامل عن طريق وجود غاز المناجم (وهو مزيج من الميثان وهيدروكربونات أخرى ، ولكن حتى في أوائل القرن التاسع عشر ، تم اقتراح أن مستعلق من غبار – الفحم في الهواء يمكن أن ينفجر . وهكذا فقد اُقترح

في عام 1803 في الولايات المتحدة الأمريكية أن غبار الفحم قد يكون سبب انفجارات المناجم . وفي عام 1844 لفت فراداي الانتباه لهذا الأمر (وذلك حسب رأي J.Taylor و Gay ومؤخراً ناقش Galloway خطر غبار – الفحم .

وبنهاية القرن المتاسع عشر ، تم الإثبات والبرهنة اختبارياً (تجريبياً) على إمكانية الانفجار ، ولكن كان يعتقد أن انفجار مزيج مؤلف من الميثان – الهواء يكون ضرورياً لبدء انفجار غبار – الفحم وأن الشروط والظروف كانت آمنة وذلك إن لم يكن هناك ميثان في الجو . وبنهاية القرن التاسع عشر ، حدثت انفجارات في بريطانيا في المناجم غير الملتهبة (غير المتقدة) لتؤكد أن هناك إمكانية لحدوث انفجار غبار – الفحم بدون الميثان كمادة بدء . إلا أنه في عام 1906 حدث انفجار لغبار – الفحم في Courrier في فرنسا والذي قتل خلاله حوالي 1100 رجل . لقد كان المنجم في Corrier بدون ميثان مطلقاً وأُعتبر آمناً ولكن كما اكتشف لاحقاً ، كان يحتوي على الفحم الذي يكون على شكل غبار والذي يعطي ويقدم مستعلقاً خطراً جداً . إن خطورة هذه الكارثة قد شدت الانتباه إليها . فقد أصبح من الواضح أن انفجار غبار – الفحم قد تميد فوق منطقة واسعة تحت الأرض وأن هذا أكثر خطورة من انفجار الميثان الذي يتوضع عادة في منطقة صغيرة . كذلك فقد كان من الواضح أن السبب المباشر للانفجار كل من الميثان وغبار – الفحم قد يكون استخدام المتفجرات في المناجم كما كان هناك اهتماماً خاصاً وملحوظاً بالأخطار التي يشتمل عليها استخدام المسحوق الأسود في المناجم (في بريطانيا) H.M.Commissioners . Royal Commission on Explosions . وقد بُذلت جهود كبيرة لخفض خطر استخدام المسحوق الأسود وذلك بإحاطة الشحنة بغلاف مائي (Abel) إلا أن هذه الطريقة قد مُنعت وذلك لأنها مزعجة عملياً .

والطريقة الأخرى ، كانت في غمس كريات المسحوق الأسود في شمع البارافين ، وهذا يجعلها صادة للماء وكذلك بإحاطتهم بـ "غلاف مائي". وقد حضر مسحوق

على هذا الشكل ويدعى "Bobbinite" في بريطانيا . وسوف نناقش هذا الأمر لاحقاً . والمقاييس النصفية هذه قد حسنت قليلاً وتركز الاهتمام حول استخدام متفجرات نترات الأمونيوم .

بعد أن حدثت الانفجارات في Courrier ، تم إجراء التجارب في قاعات الاختبار حول المواد الانفجارية المتفجرّة وحول مستعلق غبار – الفحم في الهواء. وبينما أظهر غبار الفحم المأخوذ من مناجم عدة قابلية للاشتعال مختلفة ومتباينة ، فإن النوع والنمط الأكثر قابلية للاشتعال ، ونعني بها النوع ذو المحتوى العالي من المادة الطيّارة . قد استخدم بشكل واسع من أجل الاختبار .

TABLE 92

	1923–32	1933–42	1943–52	1953–59
Roof falls	500	450	250	166
Haulage	250	170	110	95
Explosions and fires	50	90	50	30
Shafts	40	20	20	15

إن انفجار غبار – الفحم عادة ما يُعتبر ذو صفة حرارية فهو يخضع لعملية إزالة تحول للغاز تحت تأثير درجة الحرارة العالية ليشكل حبيبات الكوك . وإن وجدت مثل هذه الحبيبات بعد حدوث انفجار تحت الأرض ، فإنه من الواضح أن الانفجار أن الانفجار كان بسبب غبار – الفحم ، كما يجب الإشارة إلى أن المصدر الأساسي للحوادث في المناجم ، ليس الانفجار بل كذلك هبوط وسقوط الأسقف . ويعطي Rogers الأرقام السنوية التالية للأعوام 1923 – 1959 في بريطانيا (الجدول 92) .

المتفجرات الآمنة المستخدمة قبل الحرب العالمية الأولى :

تم تحضير العديد من نماذج المتفجرات الآمنة وذلك بالاعتماد على عدد من الاختبارات ، على الرغم من وجود اختلافات ملحوظة في تركيب هذه المواد في

العديد من البلاد . وقد كان هذا بسبب شروط العمل المختلفة في المناجم ، طرق الاختبار المختلفة الخاصة بالمتفجرات الآمنة ... إلخ .

وبعد الحرب العالمية الثانية ، تم التوصل إلى بعض المقاييس في التركيب وذلك كنتيجة للتعاون الدولي . وقد أسهم بهذا التوصل ، وبشكل كبير ، المؤتمرات الدولية السنوية لمديري الأمان في أبحاث المناجم وقد تمت جدولة أول مادة متفجرة آمنة والتي قامت فرنسا بإنتاجها حسب التالي :

TABLE 93

COMPOSITION OF EARLIEST FRENCH SAFETY EXPLOSIVES

Name	Ingredients (%)			
	Nitroglycerine	Nitrocellulose	Ammonium nitrate	Potassium nitrate
For coal work				
Grisoutine Couche	12	0.5	87.5	–
Grisoutine Couche au Salpêtre	12	0.5	82.5	5.0
For rock work				
Grisoutine Roche	29.0	1.0	70.0	–
Grisoutine Roche au Salpêtre	29.0	1.0	65.0	5.0

تتميز هذه المواد الانفجارية بغياب مواد التبريد حتى عندما يراد بها الاستخدام في تعدين الفحم .

TABLE 94

COMPOSITION OF FAVIER EXPLOSIVES

Favier Explosive	Ingredients (%)			
	Ammonium nitrate	Sodium nitrate	Nitronaphthalene	Dinitronaphthalene
1A	88	–	–	12
1B	67	18	15	–
2	44	37.5	18.5	–
B	–	75	25	–

وقد اعتبرت في عدد من البلدان مواداً خطرةً . وقد استخدمت نفس المواد الانفجارية في روسيا حيث تم تمويل صناعة المتفجرات المنجمية برأس مال فرنسي . وفي كلا البلدين ، تم استخدام مساحيق Favier (Pondres Favier

أو متفجرات Favier (Explosifs Faier) ، وتركيبهم موجود في الجدول (94) .

كذلك استخدمت متفجرات الكلورات في كلا البلدين ، وفي المناجم أي النموذج Miedziankit في روسيا والنموذج cheddite في فرنسا .

وفي بلجيكا استخدمت بداية المتفجرات المصنعة على النموذج الفرنسي ، ولكنها لاحقاً استبدلت بمتفجرات حاوية على مكونات "تبريد" مثل كلور أو سلفات أو أوكسالات الأمونيوم أو كلوريد الصوديوم . إن المتفجرات الآمنة المستخدمة بداية في بلجيكا تشتمل على خلطات ببيركلورات الأمونيوم من نموذج Yonckite . والأمثلة حول هذه المتفجرات الخاصة بالصخور والعمل المنجمي معطاة في الجدول 95 .

TABLE 95

COMPOSITION OF SOME BELGIAN SAFETY PERCHLORATE EXPLOSIVES

Ingredients (%)	Yonckite type, brisant No. 13 (roche)	Yonckite type antigrisouteuse No. 10 bis (couche)
Ammonium perchlorate	20	25
Ammonium nitrate	27	30
Sodium nitrate	27	15
Barium nitrate	6	–
TNT	20	10
Sodium chloride	–	20

وفي بريطانيا ، استخدمت المتفجرات الأولى التي اجتازت مرحلة الاختبار في قاعة الاختبار في Woolwich في المناجم تحت اسم " Permitted Explosives" . وفي Woolwich تم دك شحنة المادة المتفجرة في الهاون الاختباري بالطين الجاف ، وهو إجراء يختلف عن الطرق المتبعة في بلدان أخرى . وبالاعتماد على هذه الاختبارات ، فقد اعتبرت المواد التالية آمنة وبالتالي يمكن استخدامه في المناجم :

(1) Bobbinite : وهو مادة انفجارية لها تركيب المسحوق الأسود إلا أن درجة حرارة اللهب في أثناء الانفجار تخفض وتقلل بواسطة إضافة أملاح أو مزيج من البارفين مع النشاء .

(2) Saxonite- ديناميت . يصبح آمناً بإضافة حوالي 13 % من أوكسالات الأمونيوم .

(3) Monobel : وهو مادة نترات الأمونيوم الانفجارية الحاوية تقريباً على 80% من نترات الامونيوم و10 % من نترو جليسيرين + 10 % من جريش الخشب الذي تميز نترو جليسيرين .

(4) مسحوق Faver sham : وهو نموذج آخر من متفجرات نترات الأمونيوم بدون نترو جليسيرين الحاوي على سبيل المثال 90 % من نترات الأمونيوم و10 % من TNT .

(5) Cambrite : وهو مادة نترات الأمونيوم الانفجارية المصنعة حسب النموذج الألماني (Carbonits انظر الجدول 124) وتحتوي هذه المادة على كمية صغيرة من نترو جليسيرين ، نترات البوتاسيوم أو نترات الصوديوم وكمية لا بأس بها من مادة حاوية بالكربون شبيهة "بالفحم" (مثل جريش الخشب ، الفحم النباتي أو الحيواني ..إلخ) . أضيفت هذه المادة لمنع الاحتراق الكامل للكربون الموجود في المادة الانفجارية (إلى أحادي أكسيد الكربون فقط) ، ولخفض حرارة الانفجار بالتالي ، درجة حرارة الانفجار .

وقد سبب الـ Bobbinite وبعض المتفجرات الأخرى المسموح لها بالاستخدام في المناجم عدد من الانفجارات لغاز المناجم وغبار الفحم ، ولذلك فقد تقرر تبني صيغة أدق للاختبار .

وفي عام 1912 تم تقديم اختبار Rotherham . وبهذا الاختبار ، تُشعل الشحنة الانفجارية بشكل غير مدكوك كما في اختبار Continental . وبنفس الوقت تم تحديد حدود الشحنة وقد أدت هذه الاختبارات إلى استثناء وإبعاد الـ

Bobbinite عن قائمة المسموح بـه Permitted (باستثناء بعض المناجم الاختبارية) وإلى اختزال ملحوظ لقوة كل المواد الانفجارية المسموح بها . وذلك بواسطة إضافة مواد تبريد مثل كلور الصوديوم ، أوكسالات الأمونيوم ...إلخ . وبهذه الطريقة ، يكون للمواد الانفجارية المنجمية والمنبعثة التركيب الموضح في الجدول 96 .

TABLE 96

EARLIEST BRITISH PERMITTED EXPLOSIVES

Ingredients	Ammonite	No. 1 Bellite	No. 3 Dynobel	No. 2 Cambrite	No. 3 Samsonite	No. 2 Viking Powder	Tees Powder
Nitroglycerine	–	–	14–16	22–24	50.5–52.5	7.5–9.5	9–11
Nitrocellulose	–	–	0.25–0.75	–	2–4	–	–
Dinitronaphthalene	4.5–6.5	–	–	–	–	–	–
Dinitrobenzene	–	–	–	–	0–0.5	–	–
DNT	–	–	0.5–2.5	–	–	–	–
TNT	–	14–16	–	–	–	–	–
Ammonium nitrate	71–75	62–65	51–54	–	–	65–69	58.5–61.5
Sodium nitrate	–	–	–	–	9–11	–	–
Potassium nitrate	–	–	–	26–29	–	–	–
Barium nitrate	–	–	–	3–4.5	–	–	–
Woodmeal	–	–	4–6	32–35	–	7–9	8–10
Starch	–	3.5–5.5	–	–	–	–	–
Potassium chloride	–	–	–	7–9	–	–	–
Sodium chloride	20–22	15.5–17.5	24–26	–	9–11	14–16	19–21
Borax	–	–	–	–	24–26	–	–
Magnesium carbonate	–	–	1.0	–	–	0.5–1.0	–
Moisture	0–1	0–2	0–2	3.5–6	0–1.5	0–2	0–2

إن متفجرات الكلورات مثل Colliery Stealite التي استخدمت لفترة قصيرة في مناجم الفحم ، لها التركيب التالي :

72.5 – 75.5 % من كلورات البوتاسيوم .

23.5 – 26.5 % من الراتنج المنترج .

0.5 – 1.5 % من زيت الخروع .

وقد أزيلت وأبعدت عن قائمة المسموح بها Permitted list . وفي النمسا ، سمح للمواد الانفجارية الشبيهة بالنموذج الفرنسي Favier أن تستخدم في المناجم . وفي ألمانيا ، استخدمت كذلك مواد انفجارية ذات مفعول بطيء (غير متفجرة)

من نموذج المسحوق الأسود المتفجر ، (انظر كذلك الجدول 78) في المناجم ذات الغبار حتى عام 1923 كذلك استخدمت متفجرات عالية الانفجار (1910) مع تفكك معطى ومبين في الجدول (97) .

TABLE 97

EARLY GERMAN SAFETY EXPLOSIVES

Ingredients	Donarit	Wetter-Astralit	Chrome Ammonit	Ammon Carbonit	Gelatine Wetter-Astralit
Nitroglycerine	4	4	–	3.9	4
Dinitrochlorohydrin	–	–	–	–	16
Nitrocellulose	–	–	–	0.1	0.5
Nitrotoluene	–	–	–	–	1
DNT	–	–	–	–	4
TNT	12	7	12.5	–	–
Ammonium nitrate	80	74.5	70	82	40
Potassium nitrate	–	–	10	10	–
Sodium nitrate	–	–	–	–	7.5
Flour	–	–	–	4	8
Woodmeal	4	1	–	–	–
Charcoal	–	1	–	–	0.5
Vaseline or paraffin	–	2.5	0.5	–	–
Castor oil	–	–	–	–	2
Chromium-potassium alum	–	–	7	–	–
Ammonium oxalate	–	–	–	–	2.5
Sodium chloride	–	10	–	–	14

إن المواد الانفجارية التي لا تحتوي على أملاح تبريد تعود لمجموعة كاربونيت Caronite أو دوناريت donarit وقد كانت معدّة من أجل الاستخدام في تفجير الصخور أو في المناجم غير الغبارية وغير الغازية . والمواد الانفجارية الحاوية على أملاح التبريد (Wetter Spreng stoffe) قد استخدمت من أجل العمل في مناجم الفحم الأكثر خطورة . إن تركيب المادة الانفجارية Gelatine-Wetter-Astralit التي يضاف فيها ثاني كلورو هيدرين إلى نترو جليسيرين ليشكل مزيجاً مقاوماً للتجمد أمر يستحق الاهتمام والتوقف .

"**شروط وظروف Shot firing في المناجم**" :

كلما نمى وزادت معرفة الخطر الذي يسببه استخدام المواد الانفجارية في مناجم الفحم ، بُذلت جهود كبيرة للحصول على مواد انفجارية جديدة أكثر ملاءمة

, وتطبيق أكثر الطرق الآمنة والممكنة بما في ذاك طرق " firing shot " . وقد وضعت قوانين وتنظيمات صارمة من أجل شحن ثقب حشوة النسف ، الدك (والذي يشمل نموذج ونوع مواد الدك ، طول الدك ...إلخ) وحشوات التفجير . وحيثما وجد خطر ، وذلك بسبب وجود الميثان أو غبار الفحم ، فإن المفجرات الكهربائية تحل محل صمامة التفجير والتي إن كانت مختلفة قد تُشعل بواسطة الشرارة من عبر الغلاف .

وقد كانت هناك تعليمات مفصلة حول إجراءات التفجير . والتفجير التلقائي للحشوات في العديد من ثقوب حشوة النسف كان أكثر الطرق أمناً أكثر من التفجير على التتالي أو التتابع وذلك عندما تسبب طلقة واحدة غيمة من غبار الفحم والذي قد ينفجر بعد ذلك بواسطة الطلقة التالية ، ومن أجهة أخرى فإن استخدام المفجرات الكهربائية ذات صمام الإعاقة تزيد من مردود وذلك لأن الطلقات المبكرة يمكن أن تخلق جوانب وسطوحاً حرة تسهل عمل الطلقات التالية . لذا فمن غير المدهش ، أن تكون المفجرات ذات صمام الإعاقة قيد الاستخدام الواسع ، وأحياناً تكون متحدة مع shot firing بطلقات 2 – 6 طلقات . ومازال البحث قائماً للتأكيد فيما إذا كان استخدام مفجرات ذات إعاقة قصيرة يشتمل على خطورة اشتعال عن إمكانية أن طلقة واحدة يمكن أن تسبب ظروفاً خطرة لطلقة أخرى . وقد تنشأ الخطورة بسبب الفتحة في الصدع التي تطلق غاز المناجم وذلك كما ذكرنا مسبقاً ، بسبب ارتفاع غيمة من غبار الفحم وذلك قبل أن تطلق وتنفجر الطلقة الأخرى ، وقد توصل بعض العلماء إلى أنه تحت شروط وظروف اختبارية معينة قد يحدث فقط الاشتعال وذلك عندما تتجاوز الفواصل الزمنية بين الطلقات المتتابعة 70 جزء من الألف من الثانية وبذلك تم التوصل إلى أن فترة الإعاقة القصيرة العادية يجب أن تكون 25 جزء من الألف من الثانية وهو المقياس الآمن (Fripiat) .

عندما وجد أن غبار الفحم قد ينفجر ، اُقترح أن تدك الخرطوشة بواسطة حشوها بالماء (Mac Nap) أو بكتلة مسامية ممزوجة مع الماء . إن الماء ، المشتت بواسطة التفجر ، يشكل غيمة والتي تخفض وتقلل احتمال حدوث الانفجار . كذلك تم تجريب الدك والحشو بمواد غير قابلة للاشتعال على شكل مسحوق . وعند الانفجار، كان يراد بالدك تشكيل مستعلق هوائي الذي سوف يمنع انفجار غبار – الفحم . إلا أن Cybulski أثبت وبرهن عدم كفاية هذه الطريقة وذلك بإظهار أن الحشو بالغبار لا يقدم غيمة قادرة على تأمين وضمان الحماية ضد الانفجار . بالإضافة إلى أنه قد يحقن مسحوق الحشو بسرعة من ثقب حشوة النسف وهذا الإجراء يكون أسرع من الحشو المصنوع من الطين . ويوحي Watteyne و Lemaire على الجزء الخارجي من فوهة حشوة النسف (أو بشكل أدق الجزء الخارجي من الحشو) , "الدك" يجب أن يُوضع كيس ورقي حاوي على مادة غير قابلة للاشتعال مثل الرمل المسحوق ، أملاح حاوية على ماء التبلور (مثل سلفات الصوديوم) , أملاح طيارة في درجة حرارة عالية (مثل كلور الصوديوم) أو الأملاح المتفككة عند درجة حرارة عالية (مثل : سلفات الأمونيوم) وقد طوّر هذا Lemaire إلى استخدام غلاف من مادة خاملة حول الخرطوشة (انظر لاحقاً) .

وقد أشارت اختبارات عديدة إلى العوامل التي تؤثر على نتائج Shotfiring وأظهرت بشكل خاص أن التنوع والتغيرات في النتائج تسببها التبدلات في تركيب مزيج الميثان – الهواء (مثل : عندما يُنتج الغاز بواسطة كربنة الفحم ، والذي يكون عرضة للتنوع والتغير في التركيب أو الغاز الطبيعي الذي يختلف في التركيب بالاعتماد على أصله ، فقد استخدم من أجل الاختبار بدلاً من الميثان النقي) .

وهذا يؤكد على الحاجة لاستخدام غاز الاختبار ذو التركيب الثابت . كذلك وُجد أن غبار الفحم بوجود المواد الانفجارية المختبرة ، يختلف في قابلية الاشتعال

ومن أجل التوصل لنتائج موازنة ، استخدم غبار الفحم من نفس العرق الموجود في نفس المنجم .

وإن أُستخدمت نفس المادة الانفجارية دوماً ، فإنه قد يختبر قابلية اشتعال غبار الفحم في منجم ما لتحديد إلى أي حد يكون العمل في المنجم خطراً .

ومن الواضح أن التغيرات والتبدلات في الرطوبة الجوية تؤثر كذلك في النتائج . وقد جرت اختبارات عديدة لفحص ومعرفة العوامل الأخرى الملموسة بشكل أقل والتي تؤثر على دقة وقابلية استنساخ النتائج المستحصل عليها في قاعة الاختبار وقد وجد بأن العوامل التالية هي بذات أهمية :

1 – كثافة تحميل فوهة حشوة النسف (كثافة أكبر تسهل اشتعال الميثان أو الغبار) .

2 – قطر الحشوة الانفجارية (حيث أن القطر الأكبر يتوافق مع الاشتعال الأسهل) .

3 – شكل والمنطقة السطحية لقاعة الاختبار (الشكل الإهليلجي والسطح الأصغر يتلاءم مع الاشتعال الأسهل) .

4 – لف وتغطية الشحنة الانفجارية مثل الورق المعالج بالبارافين ، ورق برشمات ... إلخ . أُختبر هذا العامل لفترة طويلة وقد درست بعض هذه النتائج لاحقاً .

"المواد الانفجارية التعدينية المستخدمة خلال الحرب العالمية الأولى :

في الحرب العالمية الأولى احتفظ المحاربون حمض النتريك وأملاحه من أجل أغراض عسكرية . والصناعة التعدينية يمكن أن تحصل فقط على كمية صغيرة من نترات الأمونيوم وأملاح أخرى لحمض النتريك ، ولذا يجب استخدام عوامل أكسدة أخرى ، ومن أجل تفجير الصخور ، والعمل في مناجم الفحم غير الغازية وغير الغبارية . استخدمت متفجرات الكلورات بشكل واسع . مثلاً : Miedziankit في روسيا وألمانيا ، cheddites في فرنسا . وفي بلجيكا وألمانيا

كانت متفجرات الصخور من بيركلورات قيد الاستخدام الواسع ، ففي بلجيكا ، استخدم بيركلورات الأمونيوم (Yonckites) ، وفي ألمانيا : بيركلورات البوتاسيوم (يختلف تركيب هذه المواد الانفجارية بشكل طفيف عن تركيب المواد الموجودة في الجدول " 121 " والتي تم تقديمها مباشرة بعد الحرب العالمية الأولى) . خلال الحرب ، أُستخدمت المادة الانفجارية " Blastin " في بريطانيا من أجل العمل بالصخور . وهي تتألف من :

بيركلورات الأمونيوم 60 % .

نترات الصوديوم 22 % .

TNT 11 % .

البارافين 7 % .

ومن أجل الأعمال الخاصة بالفحم وخاصة في المناجم الغبارية والغازية ، تم تحضير مادة بيركلورات الانفجارية الآمنة بتركيب مذكور في الجدول أدناه (الجدول 98 في ألمانيا) .

TABLE 98

GERMAN SAFETY PERCHLORATE EXPLOSIVES

Ingredients	Wetter Permonit	Wetter Persalit	Wetter Perchlorit 4	Neuleonit II
Potassium perchlorate	32.5	35	30	35
Ammonium nitrate	34.5	—	34	10
Sodium nitrate	—	31	—	3
DNT	—	25	10	11
TNT	7	—	—	—
Nitroglycerine	3	6	—	4
Flour	4	—	—	5
Woodmeal	3	3	3	2
Glue solution in glycerine (1:7)	1	—	—	—
Charcoal	—	—	1	—
Sodium chloride	15	—	22	30

إلا أن هذه الخلطات لم تقدم أية ميزات جديدة ولم تلبي الحاجات بشكل جيد وذلك بالنظر للأمان في المناجم الغبارية والغازية الحساسية للارتطام والاحتكاك وكفاية وفعالية التعدين .

بالإضافة إلى أن متفجرات البيرو كلورات مثل متفجرات الكلورات فيها عيب وهو أنه تحت ظروف وشروط معينة لا تنفجر ولكنها تحترق في فوهة حشوة النسف ، وهذا يؤدي إلى انفجار أو حريق كارثي .

لذا فقد تم سحب متفجرات البيركلورات من أعمال المناجم بعد الحرب العالمية الأولى واقتصر عملها على تفجير الصخور . ويبدو أن اليابان هي البلد الوحيد الذي قُبل فيه بعض أنواع متفجرات البيركلورات كمتفجرات مسموح بها "Permitted explosives" .

"**البحث بعد الحرب العالمية الأولى**" :

بعد الحرب العالمية الأولى بدأ البحث قبل أن تستمر الحرب بشكل مكثف وذلك بإنشاء المزيد من محطات الاختبار وامتداد وتوسع مجال فعاليتها ونشاطها. ويظهر الجدول 108 ميزات أهم قاعات الاختبار قيد الاستخدام وذلك بين وبعد الحربين كمحطات اختبار رسمية . وهنا تدرس المواد الانفجارية لتحديد مدى ملاءمتها للاستخدام في المناجم ، وكذلك طرق منع حدوث الانفجارات الميثان وغبار الفحم . إن تصنيف المناجم من وجهة نظر أمان غبار الفحم قد جرت كذلك في محطات الاختبار هذه . وقد كانت قاعات الاختبار موجودة وقيد العمل في مصانع تحضير المتفجرات . وقد استخدمت هذه القاعات من أجل ضبط والتحكم بتصنيع المواد الانفجارية ولاختبار المواد الانفجارية الآمنة والجديدة . وسوف نذكر لاحقاً رسوماً بيانية ووصفاً لبعض هذه المراكز الاختبارية في فقرات لاحقة (الجدول 108) . لقد أسهم هذا العمل المكثف والمتعدد الأوجه المراكز الاختبارية في تجاوز أخطار استخدام المتفجرات في المناجم . وقد أدت إلى إنتاج مواد انفجارية ذات قدرة عالية من الأمان وإلى تشكيل وصياغة تنظيمات أمان وسلامة وذلك بالاعتماد على التجربة والخبرة الطويلة . ولذا فإن تعدين الفحم يكون أقل خطورة من العمل في أي فرع آخر من فروع الصناعة .

لقد تطورت مشكلة الاستخدام الآمن للمواد الانفجارية في مناجم الفحم إلى فرع جديد للعلوم التطبيقية والتي تتجاوز في مفهومها مجال ورؤية هذا الكتاب . ولسوف نذكر هنا بعض القواعد الهامة :

لهب الانفجار : لقد أظهرت التجارب التي قام بها Hiscock و T.urbanski أن لهب المواد الانفجارية الآمنة في غازات المناجم وغبار الفحم يكون صغيراً جداً وكثافته تكون عديمة الأهمية وهذه المواد الانفجارية ، تختلف وبشكل ضئيل في مسألة الأبعاد والكثافة للهب المنتج في هذه الاختبارات وقد درس كل من Audibert ، Payman و Beyling لهب المواد الانفجارية المتفجرة في هاون فولاذي بدك (حشو) أو بدون دك وأظهرت أن الدك (الحشو بطول 12 سم يكون كافياً ليطفأ اللهب المدرك حسياً في صورة) . وبالنسبة للطلقات المحترقة (المشتعلة) بدون دك (حشو) لا بد من الملاحظات الهامة :

1 – في فوهة حشو النسف ذات العمق المحدد وبمفجر متوضع في نهاية الحشوة مقابل الفتحة يقل اللهب بزيادة الحشوة .

2 – ومع حشوة انفجارية ثابتة يزداد اللهب مع عمق فوهة حشوة النسف أي يزداد الفراغ بين الحشوة والفتحة (الفوهة) .

3 – وبوجود فراغ حر خالي وثابت بين الشحنة والفتحة . تكون أبعاد اللهب مستقلة عن حجم الشحنة .

4 – يزداد اللهب بواسطة إزاحة المفجر عن النهاية المفتوحة لثقب حشوة النسف إلى الأسفل من ثقب حشوة النسف .

ولا توجد أية علاقة بين أبعاد اللهب وقدرة المادة المتفجرة على اشتعال مزيج من الهواء – الميثان .

وحسب رأي Beyling على سبيل المثال ، فإن المفجر إن توضع في النهاية المفتوحة من ثقب حشوة النسف ، كما هو الحال في Shotfirviag فإنه لا تشعل شحنات ضمن المجال 50 – 100 غ الغاز الذي تم تأمينه والتزويد به ، بحيث

يكون الفراغ الحر الخالي بين الشحنة والفتحة واقعاً ضمن الحدود 0 – 200 سم .

وجد كذلك أن انخفاضاً في الفراغ الحر الخالي يقلل ويخفض من الأمان مما يخلق احتمالاً كبيراً للانفجار على الرغم من انخفاض اللهب (الحالة الأولى) .

وهكذا فقد وجد Payman أن الشحنة الأصغر من متفجرات نترات الأمونيوم (مسحوق viking رقم 2 ، انظر الجدول 96) تُفجر مزيج الغاز أكثر من الشحنة الأكبر منها .

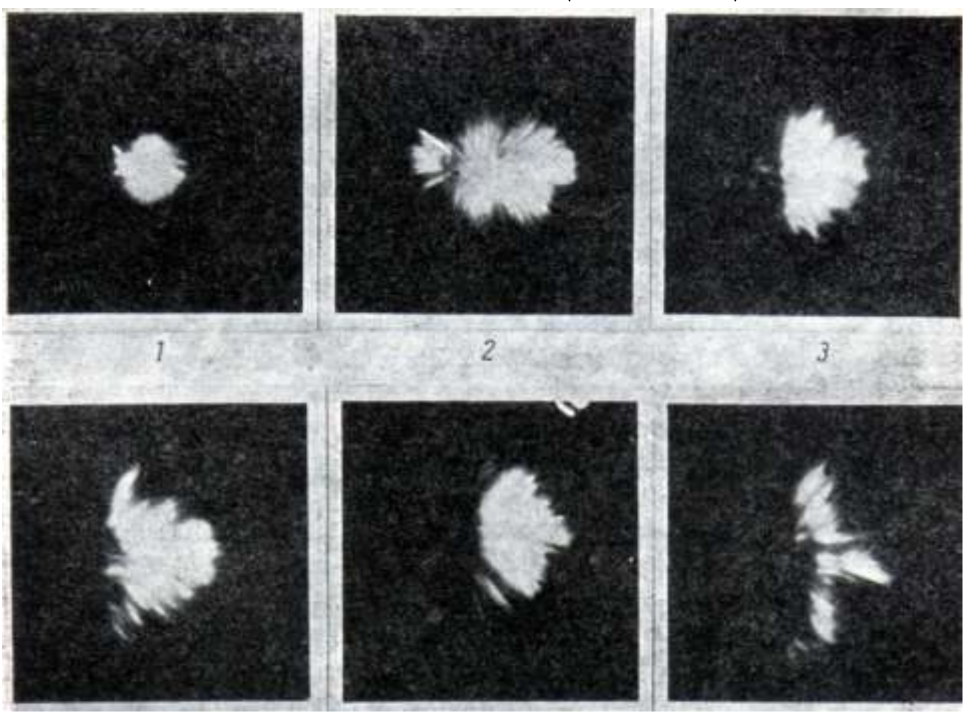
وهذا الأمر يستحق المقارنة مع الملاحظة (1) ومن جهة أخرى فإنه عند نقل وإزاحة الشحنة بشكل أقرب إلى فوهة (فتحة) ثقب حشوة النسف يبعد اللهب ويزال بشكل كامل على الرغم من أن هذا وكما يقول Payman يزيد من فرصة الانفجار وهذا عكس الملاحظة (1) .

إن المفجر المتوضع في الجزء (القطاع السفلي من الشحنة) ، يستحب أن يفجر مزيج الميثان – الهواء . ويُعزى هذا للزيادة في اللهب وذلك بالتوافق مع الملاحظة (4) .

ومثل هذه النتائج المتناقضة تظهر أن أمان الانفجار لا يمكن التوصل إليه عبر أبعاد لهب الانفجار فقط . وحسب رأي العديد من العلماء فإن الصور الفوتوغرافية العالية السرعة للهب يجب أن ترفق بمعلومات حول موقعه في لحظة معينة وذلك ضمن علاقته بالموجة الصدمية ومنتجات ونواتج الانفجار الحارة . إلا أنه لابد من ذكر أن تفحص اللهب من خلال فيلم ذو سرعة عالية يقدم أسهاماً هاماً في قيم ميزات وخواص المواد الانفجارية وغالباً ما يستخدم كاختبار مساعد من أجل تحديد أمان وسلامة المواد الانفجارية المعدّة من أجل الاستخدام في المناجم .

إن كلا مجموعتي الصور الموضحتين قد أخذتا من قبل cybulski وكلتاهما تشير إلى أن المواد الانفجارية الآمنة والمستخدمة في بولندا . أي نترات الأمونيوم

من نموذج Metanit B (الشكل 131) ونترو جلسيرين (نموج ديناميت Barbaryt AGI (الشكل 132) .

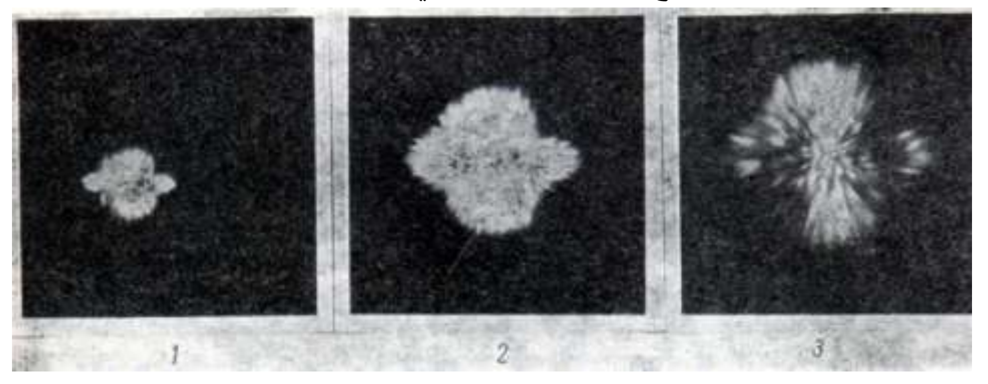


الشكل 131

تأثير الجزئيات الصلبة : في دراساته عن نواتج تفجر المواد الانفجارية المحشوة (المدكوكة) بطرق مختلفة ، لفت Audibert الانتباه إلى حقيقة أنه في الشحنات المحشوة بشكل غير كافي ، تبقى كمية معينة من المادة الانفجارية على شكل جزئيات صغيرة والتي قد تخضع لعملية تفكك انفجارية حسب الظروف والشروط التالية : أي درجة الحرارة ، والضغط المحيط . وإذا ما قذفت هذه الجزئيات إلى فراغ مملوء بمزيج من الهواء – الميثان ، فإنها قد تؤدي إلى انفجار هذا المزيج .

إن إمكانية وجود جزئيات المادة الانفجارية غير المتفككة في نواتج الانفجار المطروحة قد تنازع حولها العلماء (Segay 3) إلا أن العديد منهم أثبت أن هذا قد يحدث .

وقد وجد T.urbanski أن طبقة رقيقة على محيط المقذوف الاسطوانية لمادة نترات الأمونيوم الانفجارية تتخرش بواسطة انفجار المقذوف ولا تتفجر . ويظهر Beyling أن الجزئيات غير المتفجرة من مادة نترات الأمونيوم الانفجارية قد تسبب احتراق واشتعال مزيج الميثان – الهواء في بهو – قاعة الاختبار .



الشكل 132

وهناك احتمال أكيد في أن أجزاء من جدران فوهة حشوة النسف المطروحة بواسطة الانفجار قد تنضم إلى هذه الجزئيات غير المنفجرة . كما تم اقتراح أن ما يتخلف ويتبقى عن حالة المفجر المعدني يسبب اشتعال خلطات الهواء – الميثان . وقد أثبتت دراسات Payman الفوتوغرافية أن جزئيات من علبة المفجر النحاسي لا يمكن أن تعزز وتحرض الاشتعال ولكونها محاطة دوماً بمنتجات ونواتج تفجير ، فإنها لا تتمكن من التغلغل في الموجة الصدمية التي كونتها نواتج الانفجار وقد أصبحت في تماس مع مزيج الميثان – الهواء .

وعلى العكس من ذلك فإن جزئيات من علبة المفجر من الألمنيوم قد تتغلغل إلى داخل مزيج الميثان – الهواء عبر الموجة الصدمية . وبالتالي فإن الخطر من جراء استخدام العلب المصنوعة من الألمنيوم ما زال قائماً وهذا ما تم التوصل إليه عملياً . بالإضافة إلى أن الحرارة العالية جداً لاحتراق الألمنيوم التي تعطي درجات حرارة عالية يجب أخذها بعين الاعتبار كعامل عرضة لأن يزيد من احتمالية انفجار الميثان .

الموجة الصدمية : إن تفجر المادة الانفجارية والذي قد يشتمل على انفجار لمزيج الميثان – الهواء حتى عندما لا يترافق التفجر بلهب كبير وحار قد تم البرهنة عليه وإثباته تجريبياً واختبارياً . وقد وجد أن مزيج مؤلف من 6.5% من الميثان مع الهواء على سبيل المثال، قد يُشتعل تحت الضغط السريع بواسطة أدوات ووسائل ميكانيكية ما يفوق 54 ذرة . وقد أثبت وأكد Perrot فوتوغرافياً أنه عند انفجار مادة انفجارية في مزيج مؤلف من الميثان – الهواء ، يبدأ اشتعال الأخير عند بقعة لم يصل إليها بعد لهب تفجر المادة الانفجارية .

وهكذا فإن الاشتعال تسببه موجة صدمية تنطلق مباشرة من اللهب .

وقد أوضح Payman صحة وثبوت هذه الملاحظة : وقد وجد Payman من خلال طريقة Schlieren الفوتوغرافية أن الموجة التفجيرية لها نفس اتجاه المنتجات الغازية وذلك عندما يتوضع المفجر في أسفل فوهة حشوة النسف . وضمن هذا الترتيب والتنسيق ، يكون طرح وقذف الغازات من فوهة حشوة النسف أكثر كثافة ، وتكون سرعة الموجة الصدمية أعلى وبالتالي فهناك احتمال أن ينفجر مزيج الهواء – الميثان بشكل كبير كذلك . ومن جهة أخرى ، إن توضع المفجر بالوضع الطبيعي أي بالقرب من الحشوة فإن اتجاه الموجة التفجيرية يكون مقابل اتجاه النواتج الغازية ويشكل الأخير نوعاً من الحشو الغازي حول المفجر الذي يشد باتجاه الخلف الموجة الصدمية وبالتالي يقلل من احتمال انفجار المزيج الغازي .

إن الفحوصات حول الموجة الصدمية والتي تنشأ عن تفجر المادة الانفجارية، تُعتبر جزءاً من مشكلة الأمان في استخدام المواد الانفجارية ، ولذا فقد شدت الانتباه إليها وإلى معدل تفجر مواد الانفجار التعدينية كعامل يؤثر مباشرة على سرعة الموجة الصدمية . والملاحظات المبكرة التي تقول أن المادة الانفجارية التعدينية ، يجب أن تكون آمنة مع الميثان ، ويجب أن تكون ضعيفة نسبياً وقد تم إثبات والبرهنة على هذه الأمور . والسبب في كون الشحنات الانفجارية ذات

القطر الكبير أكثر خطورة من الشحنات الانفجارية ذات القطر الصغير ، قد أصبح كذلك واضحاً .

وسبب هذا هو المعدل الأعلى لانفجار الشحنات ذات القطر الكبير .

آراء عامة حول أمان المواد الانفجارية :

تبين من خلال العديد من الاختبارات التي جرت في قاعات الاختبار ومن خلال الممارسة التعدينية المنجميّة أن الانفجار الذي يكون آمناً ضد الميثان ، يجب أن يكون معدل انفجاره تقريباً 2000 م / ثا عند كثافة معطاة ومحددة ويجب أن يعطي تمدداً في الكتلة الرصاصية لا يزيد عن 200 سم^3 .

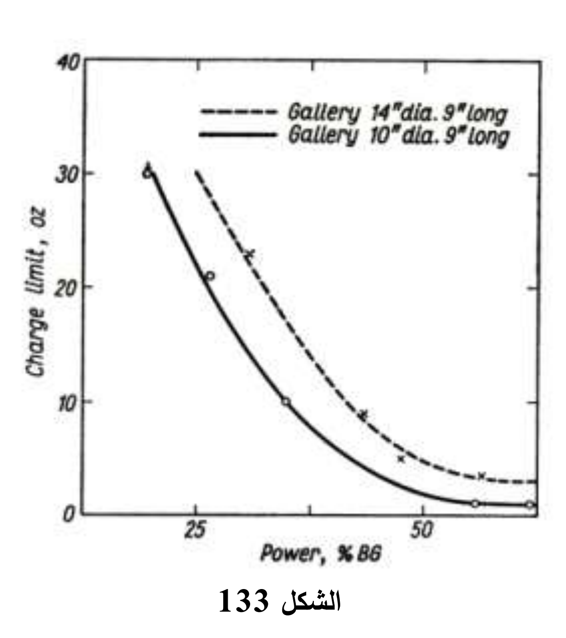
وفي عام 1924 تأسست جمعية خاصة في ألمانيا ، وقد قدمت رقماً للكتلة الرصاصية يبلغ 235 سم^3 في الدرجة 15°م كقيمة عظمى مقبولة بالنسبة للمواد الانفجارية المستخدمة من أجل تعدين الفحم . وقد أُعتبر هذا اليوم رقماً عالياً .

ويوضح Dubnov أسباب قابلية انفجار الميثان بواسطة تفجر المادة الانفجارية. وعند الطرح والقذف من فوهة حشوة النسف تمزج منتجات نواتج تفجر الشحنة الانفجارية مع الهواء والميثان الموجود في الجو . والاحتمال القائم هو أن المزيج الذي سوف ينفجر يعتمد على العوامل التالية :

1 – الزمن (t) الذي ينقضي قبل أن تحقق المكونات القابلة للاشتعال تركيزاً قادراً على إضفاء صفة التفجر (الانفجار) .

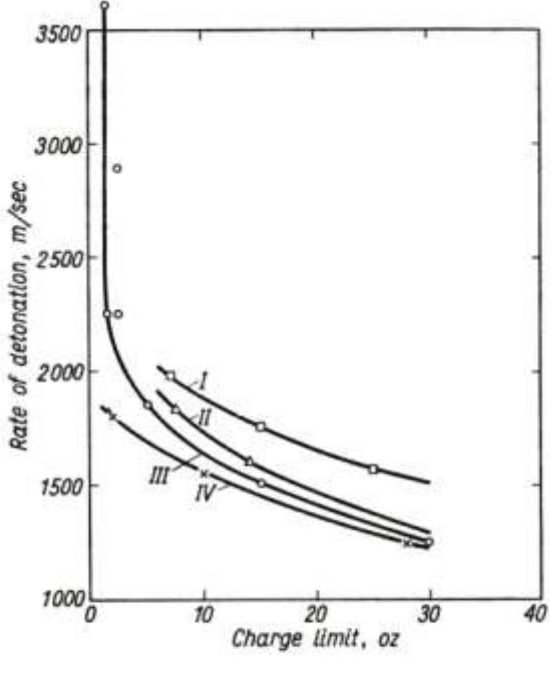
2 – فترة التحريض (J) اللازمة من أجل حدوث انفجار هذا المزيج الغازي عند درجة حرارة معطاة ومعينة بعد مرور وانقضاء الزمن ، يميل تركيب المزيج الغازي نحو التركيز المنخفض للمكونات القابلة للاشتعال وبينما تنخفض درجة حرارة المزيج ، فإن شرط الأمان والسلامة يتم عندما تكون : $J > t$. وقد تم مؤخراً فقط اعتبار مفهوم "حد الشحنة" الآمن واحداً من أهم أسس استخدام المواد الانفجارية في مناجم الفحم . إلا أن دراسات Cybulski أوضحت أن ثخانة وسماكة الطبقة الطينية المستخدمة كحشوة هي أمر حرج بالنسبة لأمان وسلامة

المواد الانفجارية ، والتي تتأثر نسبياً وبشكل قليل بنمط ونموذج المادة الانفجارية ، كذلك يبدو أن وزن الشحنة غير هام حسب هذه التجارب والاختبارات . لذا فقد نشأ شك فيما إذا كان مفهوم "حد الشحنة" كمقياس للأمان ولسلامة المواد الانفجارية ذو قيمة حقيقية ، ويبدو أن الحشو والدك الملائم والمناسب يكون ذو أهمية عظيمة .



الشكل 133

ويوضح الشكل 133 العلاقة بين أمان المادة الانفجارية (التي عب عنها بحد الشحنة بالنسبة لحالة عدم اشتعال مزيج الميثان – الهواء) وبين قوتها (والتي عُب عنها بنسبة مئوية لقوة الهلام الانفجاري) وذلك حسب الدراسات البريطانية . وبما أن البدء العادي بالقرب من فوهة الهاون لا يعطي صورة واضحة بشكل كافي (فإن أغلبية المواد الانفجارية الآمنة تفشل في إشعال الميثان) ، يبدأ الانفجار في مؤخرة الهاون . وكما يظهر المنحنين ، فإنه هناك احتمال كبير لإشعال الميثان في السرب وبقطر صغير . ومن الواضح أن العلاقة بين حد الشحنة والقوة يكون قابلاً للمقارنة فقط من أجل المواد الانفجارية التي تعود لنفس النمط (النموذج) مثل "نترات الأمونيوم ، الجلاتينية ، شبه الجلاتين ..إلخ" .



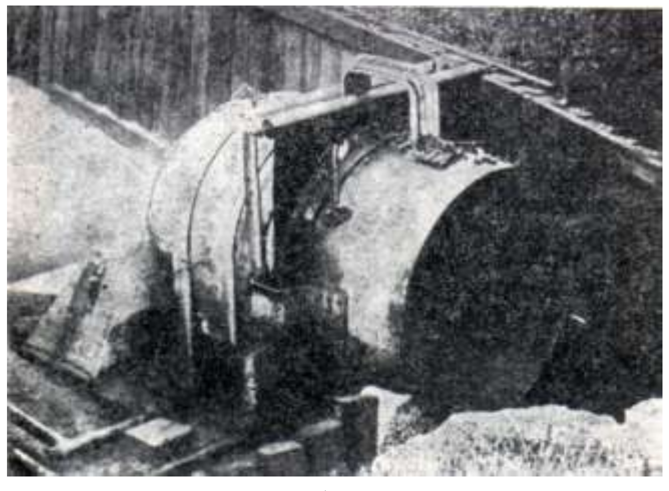
الشكل 134

إن قدرة مادة انفجارية يجب ألا تؤخذ بعين الاعتبار بعيدة عن تركيبها ووجهة النظر المذكورة أعلاه ، التي تقول أن تحديد معدل الانفجار هو ما يوحى به ، قد يكون صحيحاً فقط ضمن الحدود المعينة التي تسيطر على تركيب المادة الانفجارية وتحت شوط اختبارية معينة . ويعطي J.Taylorr النتائج الاختبارية التالية :

يشتعل Polar Ajax وهو مادة انفجارية هلامية كالعادة في هاون القاعة الاختبارية عند معدلين انفجاريين مختلفين : 2400 م / ثا بواسطة البدء بمفجر عادي و 4800 م / ثا بواسطة التفجير بكرية tetryl . يكون البدء من أسفل الماسورة تكون حدود الشحنة 14 – 16 oz و10 – 12 oz وهو اختلاف وتباين يمكن تجاهله .

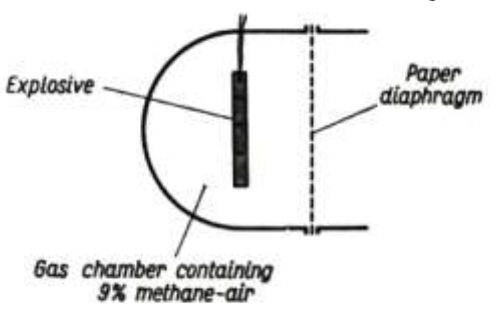
وأخيراً فإن مادة TNT المطحونة وبمعدل انفجاري 4100 م / ثا ومادة TNT المحببة بشكل خشن وبمعدل انفجاري 1680 م / ثا تتصرف بشكل مماثل ، كما أن حد الشحنة يكون نفسه 2 – 4 oz .

إلا أن J.Taylor وجد أن العكس قد يكون صحيحاً ، أي أنه عند انفجار مادة انفجارية يعلق بشكل حر في مقصورة مملوءة بمزيج مؤلف من 9% من الميثان في الهواء (أي أنه لا يشتعل في هاون) . كما يلاحظ وجود علاقة بين حد الشحنة ومعدل الانفجار (الشكل 134) في المتفجرات ذات التركيب المشابه . وقد توصل Murata إلى نفس النتيجة . وبالمثل فإنه إن بدأ الانفجار بالقرب من فوهة الهاون الاختباري أي أن الشروط والظروف تكون مشابهة لاشتعال مادة انفجارية معلقة في المزيج المؤلف من الميثان – الهواء أي يكون لمعدل الانفجار تأثير واضح على حد الشحنة بمعنى آخر كلما كان المعدل عالياً ومرتفعاً كلما كانت الشحنة أصغر . إن إجراء الاختبار بالشحنات الانفجارية المعلقة في مزيج الميثان – الهواء وذلك كما قام بها Ardeer ، بريطانيا العظمى J.Taylor وGay ، موضحة في الصورة الواردة في الشكل 135 . ويوضح الرسم البياني (الشكل 136) مخطط الاختبار .



الشكل 135

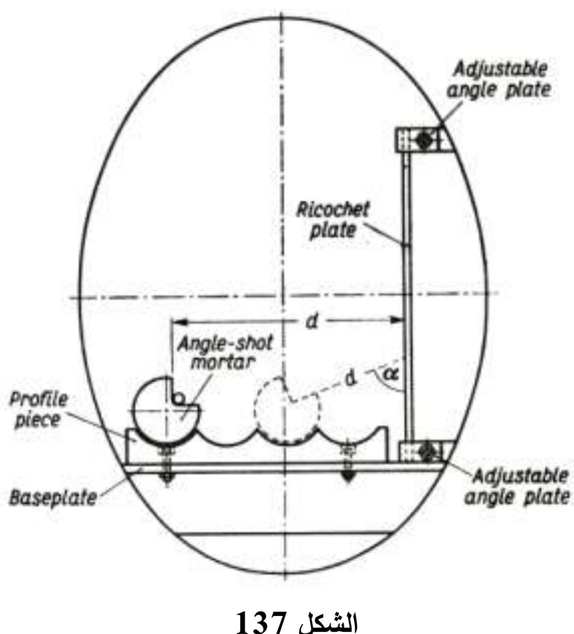
إن هذا النوع من التوضع لا يحدث عادة في تعدين الفحم ولكن في الحقيقة هناك أمثلة عن حدوث اشتعال للشحنات الانفجارية عبر الفجوات المملوءة بالميثان داخل فوهة حشوة النسف .



الشكل 136

ولذا فإن الظروف والشروط المميزة لانفجار واشتعال الشحنات الانفجارية المعلقة لمزيج الهواء – الميثان تكون عندئذ مشابهة جداً للشروط الموجودة عملياً .

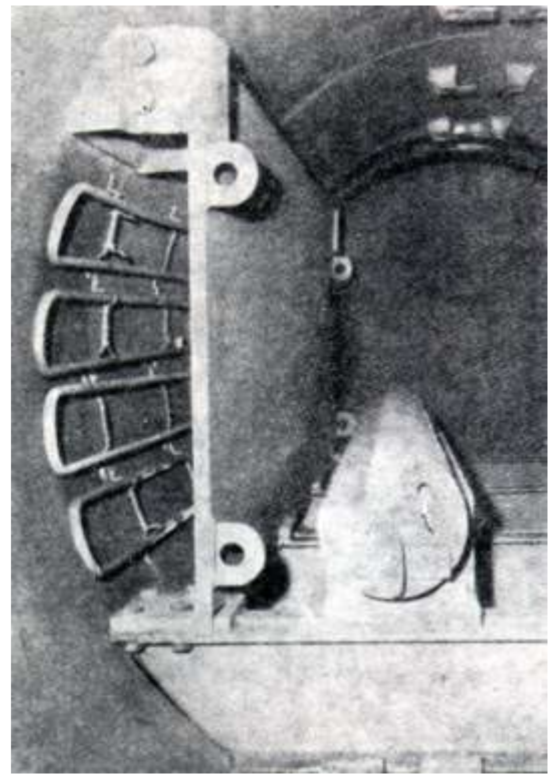
وقد أوضحت التجارب أن قذف وطرح منتجات الانفجار المتعامدة مع محاور الشحنة (انفجار زاوي) يكون أكثر خطورة من القذف من هاون عادي أي عندما يكون باتجاه محور الهاون (Payman ، Wheeler ، J.Taylor ، Hancock) .



الشكل 137

وقد استخدم مدفع هاون خاص ما يسمى بـ "angle shot mortar" وذلك لتحديد تأثير هذه الظاهرة . وهو موضح بيانياً في الشكل 137 . الذي يمثل رسماً بيانياً بالمعدات والوسائل المستخدمة في محطة الاختبار الألمانية في Dortmund-Derene (Gay و J.Taylor) . كما توضع صفيحة ارتداد فولاذية تنعكس منها منتجات الانفجار وذلك على طول الهاون . إن زاوية انعكاس هذه المنتجات تعتمد على زاوية الهاون مع الأخذ بعين الاعتبار الصفيحة الارتدادية .

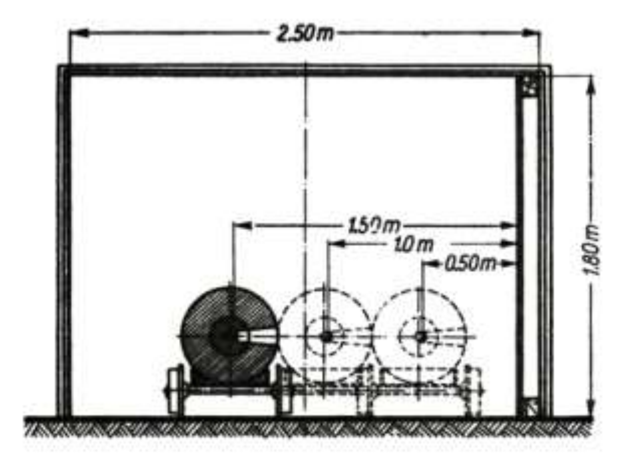
قد يكون الأخير 90 ° أو أقل من ذلك كما هو موضح في الشكل 137 . إن انعكاس منتجات الانفجار من الحاجز ، فإن مثل هذه الصفيحة الارتدادية تشتمل على ارتفاع حاد في درجة الحرارة عند هذه البقعة وذلك بسبب الانضغاط الأديباتي للغازات . وهناك وجهة نظر عاملة حول angleshot mortar في Derne وهي مبينة في الشكل 138 .



الشكل 138

وفي بولندا هناك كذلك جهاز آخر يعمل حسب نفس المبدأ الذي يعمل عليه angle-shotmortar وهو عبارة عن مدفع هاون بشق أو فتحة أفقية . ويوضح الشكل 139 بيانياً الترتيبات في البهو القاعة المستطيلة القطاعية في Mikolow وحسب دراسات Cybulski فإن شدة هذا الاختبار تزداد بواسطة التأثير المطوّل لدرجة الحرارة العالية على غيمة من غبار – الفحم وفي المرحلة الأولى تتحرر مادة طيارة من غبار الفحم ، وبعد ذلك فقط يحدث انفجار المجموعة (النظام المتفجر) . قد يتم اشتعال غبار – الفحم بسهولة أكبر بواسطة التفجر التلقائي للعديد من الطلقات .

إن الاشتعال (التفجر) في angle-shotmortar يعطي نتائج تقارب كثيراً الشوط والظروف الطبيعية للعمل في مناجم الفحم بدرجة أكبر من الاشتعال (الانفجار) في مدفع الهاون التقليدي .



الشكل 139

وحسب رأي cybulski فإن الاختبار التقليدي يعطي نتائج أقل موثوقية من طريقة angle - shot .

الاحتراق الفجائي (المصحوب بفرقعة) للمواد الانفجارية التعدينية :

إن التجربة الطويلة في مجال استخدام المواد الانفجارية في التعدين أظهرت أن بعض المواد العالية الانفجار تخضع لعملية احتراق فجائي بدلاً من التفجر في فوهة حشوة النسف . بعد ذلك تحدث طلقات معاقة والتي تدعى عادة بـ : " blown-out shots " .

تتميز مثل هذه الطلقات بأنها مباشرة بعد احتراق (اشتعال) المفجر ، لا يكون هناك أي صدى والذي يكون التأثير الصوتي العادي . وبدلاً من ذلك ، وبعد مرور فترة تأخير محددة ، يزداد ضغط الغاز في فوهة حشوة النسف بسبب احتراق المادة الانفجارية ، ويقذف (يطرح) الحشو (الدك) بصدى صوت مشابه لصدى الطلقة العادية . إن طريقة ومنهج الاحتراق الفجائي قد يختلف باختلاف الظروف والشوط إلا أن الاحتراق الفجائي دوماً يخلق خطراً انفجارياً عظيماً للميثان وذلك لأن احتراق المادة الانفجارية يعطي لهباً ذو أحد طويل وذو أبعاد كبيرة جداً . بالإضافة إلى ذلك فإن المادة الانفجارية ، لا تنجز (لا تقوم)

بالعمل الطبيعي لشحنة النسف ، ولكنها تحقق نتيجة غير هامة وهي تتعلق بطرح (ذف) الحشو ولذلك وبما أن حرارة التفكك الانفجاري لا تتحول إلى عمل ، فإن درجة حرارة لهب الاحتراق تكون عالية جداً وبالتالي خطرة . ولقد عُرف ولوقت طويل أن المتفجرات القابلة للاشتعال تكون عرضة وبشكل خاص للاحتراق الفجائي . وهذا هو أحد الأسباب الكامنة وراء سحب متفجرات الكلورات وبيركلورات من الاستخدام في المناجم في العديد من البلاد أو أن يقتصر استخدامه على الصخور حيث لا يوجد غازات قابلة للاشتعال .

إن متفجرات نترات الأمونيوم أكثر قساوة من أن تحترق وقد اعتبرت عادة الأكثر أماناً على الرغم من أنها تحترق تحت شروط وظروف معينة .

إن أولى الدراسات المنهجية التي تبنى وتوضح الشروط التي يخضع ضمنها المواد الانفجارية وخاصة نترات الأمونيوم لعملية الاحتراق قد قام بها cybulski وهذا العمل يشير إلى أن احتراق المتفجرات بما في ذلك احتراق نترات الأمونيوم قد يحدث في الممارسة العملية في مجال التعدين وذلك أن صدف وكانت مخلوطة مع غبار الفحم في جوار المفجر (بالقرب من المفجر). وبهذا نقل حساسية المادة الانفجارية للمفجر ، إلا أن قابليتها للاشتعال تزداد وبالتالي ما يحدث هو احتراق المادة الانفجارية بدلاً من تفجرها . تتفجر متفجرات نترات الأمونيوم بسهولة ولكنها تشتعل بصعوبة .

ومن الواضح أن هذه الميزة هي أهم ميزاتها ولكن تحت الشروط والظروف المذكورة أعلاه (أي الاختلاط مع غبار الفحم) فإنها قد تتعرض للاحتراق .

إن الامتزاج مع غبار الفحم قد ينتج عن التحميل غير الصحيح لفوهة حشوة النسف ومن تجاهل تحرير (إخلاء) فوهة حشوة النسف من غبار الفحم . إن التحميل الحذر لفوهة حشوة النسف واستخدام متفجرات نترات الأمونيوم هو ضمان كافي لمنع حدوث الطلقات المعاقة .

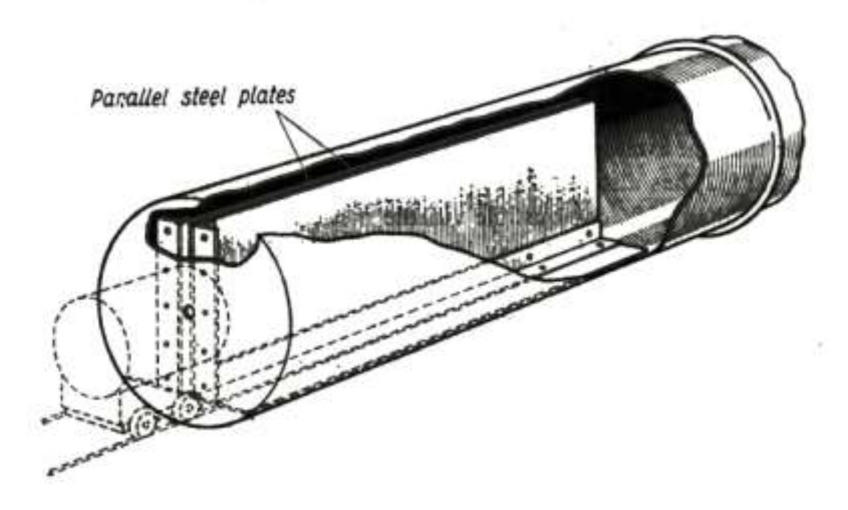
ويؤكد Cybulski أن تغلغل غبار الفحم إلى داخل المادة الانفجارية بالقرب من المفجر يعتبر أمراً خطراً موفراً بذلك ظروف مناسبة لحدوث الاحتراق الفجائي . إن المتفجرات الحاوية على نترو جليسيرين وكذلك متفجرات الكلورات تكون أكثر عرضة للاحتراق من تلك الحاوية على نترات الأمونيوم بدون نترو جليسيرين ، وعندما يحدث إخفاق جزئي في الإشعال في فوهة حشوة النسف ، يكون هناك خطراً كبيراً يتعلق باحتراق الشحنة . تؤثر منتجات الاشتعال الحارة على الجزء المتخلف غير المنفجر من الشحنة وقد يبدأها وقد يحدث أن انفجار جزء من الشحنة قد يفتح فوهة حشوة النسف بواسطة طرح وقذف الحشوة أو بواسطة تكسير وتجزئة بعض الفحم . وبهذا يمكن منع احتراق الجزء المتبقي من الشحنة .

إن لإخفاق الاشعال الجزئي أسباباً عديدة ، فمثلاً قد تتلوث الشحنة بغبار الفحم وذلك كما ذكرنا أعلاه . والانفجار غير الكامل للخرطوشات (الطلقات) المقساة لمتفجرات نترات الأمونيوم يحدث وبشكل واسع . ومن الواضح أن الانفجار غير الكامل للمتفجرات الرطبة يكون كذلك ممكناً .

لقد حلّت دراسات Cybulski المكثفة حول الفحم والصخور مشكلة الانفجار المضاعف . ومن المعروف اليوم أن احتراق مادة انفجارية في فوهة حشوة النسف قد يمر إلى الانفجار بعد مرور وقت محدد .

وهذا يحدث بسهولة كبيرة في متفجرات نترو جليسيرين . إن نتائج دراسات Cybulski مأخوذة بعين الاعتبار في بولندا من حيث تحديد أية متفجرات يمكن أن تستخدم في التعدين .

وفي بريطانيا تم دراسة اختبار من أجل تقليد تأثير الطلقات blown - out في فوهة حشوة النسف . حيث احترقت شحنات صغيرة من المادة الانفجارية من موقع معلق أو من بندقية في خليط الميثان والهواء بين صفيحتين فولاذيتين 2–4 إنش (الشكل 140) والتي طوّرها Shepherd و Grimshaw .



الشكل 140

قابلية انفجار غبار الفحم :

من المهم معرفة الشروط التي تحكم انفجار غبار الفحم وذلك لتطوير طرق منع حدوث ذلك . وقد جرت دراسة واسعة ومكثفة في البلدان المنتجة للفحم التحميل (التلقيم) وقد قام بذلك في بولندا Cybulski في عام 1925 وعلى نطاق واسع في قاعات الاختبار الواقعة تحت الأرض بطول 200 م وفي القاعات الصغيرة التي يبلغ طولها 44 و 100 م . وقد وجد Cybulski أنه هناك علاقة خطية مباشرة ما بين قابلية انفجار غبار الفحم والمنطقة السطحية النوعية للغبار ويمكن شررح هذا بواسطة الصيغة :

$$Z = 0.0010119 F + 0.7836578$$

حيث :

Z = درجة قابلية انفجار الغبار .

F = المنطقة السطحية النوعية للغبار .

وقد أوضح Cybulski أن غبار الفحم الدقيق جداً يحتوي على نسبة أعلى من المادة الطيارة وهي أعلى من العينة المتوسطة . وهذا يزيد الخطر الذي يسببه غبار الفحم الدقيق والناعم .

كذلك أوضح Cybulski أن غبار الفحم الدقيق جداً قد ينفجر حتى عندما يحتوي على أقل من 12 % من المادة الطيارة القابلة للاشتعال . إن وجود كمية هامة من الماء في غبار الفحم قد يؤدي إلى انفجارها حتى وإن كانت خالية من المادة الطيّارة . وهذا يشير وبشكل خاص للطبيعة الخطرة لغبار الفحم الدقيق . كذلك بين Cybulski أنه تحت شروط غير مفضلة يجب أن يحتوي غبار الفحم على نسبة 95% من المادة غير القابلة للاشتعال (أي بواسطة الاختلاط مع غبار الصخور غير القابل للاشتعال) وذلك إن توجب تفادي حدوث الانفجار . ومؤخراً تم لفت الانتباه لمشكلة الميزات والخواص الانفجارية لغبار الكبريت المعلق في الهواء . ومن الهام جداً العمل بالمتفجرات في مناجم الكبريت .

إن غبار الكبريت أكثر خطورة من غبار الفحم وذلك بسبب درجة حرارة الاشتعال المنخفضة لمستعلق الكبريت في الهواء . وحسب رأي Dubnov فإن شحنات بوزن 100 غ من المادة الانفجارية الروسية (Ammonite رقم 1 و 8) تشعل غبار الكبريت . ونفس المواد الانفجارية لا تشعل مزيج الميثان – الهواء وذلك عندما تكون الكميات 400 و 500 – 650 غ . وفي مناجم الكبريت يجب استخدام المواد الانفجارية ذات درجة حرارة التفجر المنفخضة .

المكونات الأساسية لمتفجرات التعدين (المناجم)

إن المادة النظرية والعملية المشتقة من دراسات متفجرات التعدين في محطات الاختبار من الممارسة العملية في مجال التعدين قد أدت إلى خلاصة مفادها أن تركيب المواد الانفجارية التعدينية يجب أن يعرضس لقواعد محددة تهدف إلى الوصول إلى أعلى حد ممكن من الأمن والسلامة من جراء استخدام المواد الانفجارية مع الاحتفاظ بالحد الأعظمي من كفاية وفعالية العمل . وهذا القواعد مذكورة أدناه .

" **نواقل الأكسجين** " :

النترات : إن أهم ناقل للأكسجين والمستخدم في كل المواد الانفجارية الحديثة هو نترات الأمونيوم , ففي بعض البلدان مثل بريطانيا يستخدم نترات الأمونيوم مع خليط من صيغ ثلاثي فينيل الميثان ، Acid Magenta الذي يمنع انتقال وتحول صيغة بلورية ما إلى أخرى في الدرجة 32 ° م .

إن المواد التي تقلل وتخفض من الاسترطابية غالباً ما يتم إضافتها . والمواد المستخدمة هي: كربوكسي ميثيل سيليلوز وستيارات الكالسيوم J.Taylor و Sillitto . تستخدم راتنجات السيليكون في فرنسا .

في الخلطات التي يرد فيها كلور الصوديوم مع نترات الأمونيوم يكون هناك إمكانية لحدوث تبادل جزيئي ولتشكل نظام (مجموعة) أكثر استقراراً وهي : نترات الصوديوم – كلور الأمونيوم .

$$NH_4NO_3 + NaCl \longrightarrow NaNO_3 + NH_4Cl$$

وقد وجد كل من Kreyenbuhl و Sartorius أن هذا التبادل يتم ببطء وذلك إن كان محتوى الرطوبة أقل من 1 % . وإن كان أكثر من 1 % أو أكثر من ذلك ، فإن التبادل يكون كاملاً بعد مرور 3 – 6 أشهر ويترافق بقوة انفجارية منخفضة . إن إضافة ماص الرطوبة (مثل رغوة راتنج اليوريا) يمنع حدوث هذا التبادل (المادة الانفجارية الفرنسية Noburex) .

وبالتبادل فإن استخدام الخلطات مع نترات الصوديوم وكلور الأمونيوم قد تم اقتراحه بدل الخلطات الحاوية على نترات الأمونيوم وكلور الصوديوم (انظر أدناه) . إن نترات أخرى ، مثل نترات الصوديوم والبوتاسيوم والباريوم هي ذات أهمية ثانوية . وغالباً ما تستخدم بكميات غير هامة في خلطات مع نترات الأمونيوم . لقد حُرم استخدام نترات البوتاسيوم في ألمانيا منذ عام 1925 وذلك عندما كان يعتقد أن وجود نترات البوتاسيوم في بعض متفجرات نترات الامونيوم قد يسبب احتراق (اشتعال) خلطات الميثان – الهواء . وقد كان يعتقد أن تفكك نترات

البوتاسيوم خلال مرحلة التفجر يستمر ببطء شديد وقد يسبب أمداً طويلاً للهب . وعلى الرغم من أن هذا الأمر لم يثبت اختبارياً ، فقد استمر التحريم بالقوة واستبدل نترات البوتاسيوم بنترات الباريوم . غالباً ما يستخدم نترات الصوديوم كحامل للأكسجين في الديناميت . ولقد أوحي لبعض الوقت استخدام خلطات من المواد الانفجارية الآمنة الحاوية على نترات الصوديوم مع كلور الأمونيوم بدلاً من نترات الأمونيوم مع كلور الصوديوم وذلك لأن المجموعة : $NH_4Cl + NaNO_3$ هي أكثر استقراراً من المجموعة $NH_4No_3 + NaCl$ (انظر أعلاه) وحسب دراسات Hackspill ، Rollet و Lauffenburgier . فإن المجموعة نترات الصوديوم – كلور الأمونيوم تكون مستقرة في درجة حرارة الغرفة .

وهذه الملاحظات أدت إلى دراسات حول الخلطات الانفجارية مع نترات الصوديوم وكلور الأمونيوم . وفي البداية كانت النتائج مشجعة . وهكذا فقد أكد Ahrens أن أمان وسلامة هذه المتفجرات يبدو كأنه أكبر من سلامة المواد الانفجارية مع نترات الأمونيوم وكلور الصوديوم وقد كان يعتقد أن سبب هذا هو تشكل أيونات الصوديوم الحرة في درجات الحرارة العالية . ويمكن تمثيل هذا حسب ما يلي :

$$NH_4Cl + NaNO_3 \rightarrow Na^+ + Cl^- + [NH_4NO_3]$$

لقد وجد أن قوة المواد الانفجارية الحاوية على نترات الصوديوم وكلور الأمونيوم هي نفسها بالنسبة للتراكيب المكافئة الحاوية على نترات الأمونيوم وكلور الصوديوم . إن التراكيب مع كلور الأمونيوم – نترات الصوديوم شائعة اليوم في فرنسا ، ألمانيا ، بلجيكا ، وبريطانيا العظمى . ولكن بالتهوية الضعيفة يبدو أنها قادرة على أن تعطي دخان متواصل (مداوم) أكثر من التراكيب التي تعتمد على نترات الأمونيوم وكلور الصوديوم . كما أن تحليل الدخان بين أنه بسبب كلور الأمونيوم المجزأ بدقة والمعلق في الهواء الرطب وعلى الرغم من عدم كونه مؤذياً وضاراً فإنه غير مرغوب به بالنسبة لعمال المناجم . بالإضافة إلى ذلك فقد تم

تضمين سلفات الكالسيوم لإيقاف الدخان (J.Taylor و Gay) وقد وجد نترات الكالسيوم استخداماً محدوداً فقط كمادة من أجل خفض درجة حرارة لهب الانفجار .

وقد أظهر Murata أن إضافة نسبة مئوية محددة من نترات البوتاسيوم والصوديوم يزيد إلى حد ما من أمان وسلامة المادة الانفجارية بالنظر للميثان ، ولكن بكميات أكبر يكون تأثيرها غير هام على الأغلب .

بيركلورات :

لا يستخدم بيركلورات اليوم كناقل أكسجين في المواد الانفجارية الآمنة ، إذ تستخدم متفجرات بيركلورات بشكل مؤقت خلال الحرب العالمية الأولى ومؤخراً تم تقديم خليط ومزيج صغير من بيركلورات البوتاسيوم إلى متفجرات نترات الأمونيوم الآمنة مثل Bradytf والتي استخدمت لوقت قصير في بولندا . كما أضيف بيركلورات البوتاسيوم على افتراض أنه خلال التفكك الانفجاري قد يعزز تشكل كمية إضافية من كلور البوتاسيوم وهي مادة تمنع انفجار خليط الميثان – الهواء . في الواقع لم يثبت Bradytf أنها آمنة بشكل عالي عند القيام بتفحصها في قاعة الاختبار . بالإضافة إلى أن مزيجاً من بيركلورات يزيد من الحساسية للتفجر في متفجرات نترات الأمونيوم . وفي الوقت الحالي تستخدم بيركلورات كمكونات لمتفجرات الأمونيوم وذلك في بلجيكا وفرنسا واليابان فقط.

الكلورات :

استخدمت الكلورات بشكل قليل وقد استخدم فقط كلورات البوتاسيوم كمكون لا استراطابي في أبسط متفجرات الصخور بما في ذلك Miedziankit وقد أثبتت تجربة وخبرة السنوات العديدة أن مثل هذه المتفجرات قد تحترق أحياناً في فوهة حشوة النسف مشكلة بذلك خطر انفجار كبير . وكما أشير مسبقاً فإن الكلورات يجب ألا تخلط مطلقاً مع أملاح الأمونيوم (مثل نترات الأمونيوم) وذلك بسبب تشكل كلورات الأمونيوم غير المستقرة بشكل عالي. وحالياً حرمت متفجرات كلورات

في المناجم الواقعة تحت الأرض وذلك في أغلب البلدان كما أن استخدامها في مناجم الفحم قد منع وتوقف في كل مكان .

المكونات النشيطة والمكونات القابلة للاشتعال :

إن كل متفجرات نترات الأمونيوم الحاوية على أملاح غير انفجارية (مثل كلور الصوديوم أو البوتاسيوم) يجب أن تتضمن على الأقل نسبة 4 % من نترو جليسيرين وذلك لزيادة حساسيتها للانفجار . كما أن كميات صغيرة من نترو جليسيرين (والتي تصل إلى 6 – 8 %) لا تتطلب تحول لهلام مع نترو سيليلوز ويكفي تقديم كمية محددة (تصل إلى 2 %) من نشارة الخشب إلى المزيج لامتصاص الجليسرين ولمنع ارتشاحه ونضحه . بالإضافة إلى أن نشارة الخشب يقر (يجعلها مستقرة) متفجرات نترو جليسيرين وذلك بامتصاص الشوائب ونواتج تفكك المكونات .

إن المتفجرات الحاوية على نشارة الخشب تمتلك لذلك استقرار كيماوي معزز . إن تجاوز محتوى نترو جليسرين نسبة 10% فإن المتفجرات عندئذ تدعى بالديناميت ولذلك من الضروري ربط نترو جليسرين مع " نترو سيليلوز الديناميت" اللزج وهكذا فإن الديناميت يستلزم انسجاماً (تماسكاً) تفجيرياً والذي يعتبر صيغة مكافئة للمتفجرات التعدينية ، مسهلة بذلك إنتاج (تقديم) المفجر مع كبسولة الإشعال .

في البلدان التي قد تتعرض المادة الانفجارية للصقيع ، يجب استخدام مزيج من نتروجليسرين مع نترو جليكول أو نترو ثاني جليكول ، وبما أن المادة الانفجارية تبقي لدونته حتى في درجات الحرارة المنخفضة . وفي روسيا تم تقديم نموذج آخراً من المتفجرات اللدنة مع نتروجليسرين والحاوي على 3– 5 % من محلول بولي ميثا أكريلات الميثيل في نترو جليسيرين .

إن نشارة الخشب ذو أهمية خاصة من بين المكونات القابلة للاشتعال وذلك وبعيداً عن تأثيره المقر والذي ناقشناه أعلاه ، فهو يمّكن المزيج أن يبقى في حالة

سائبة (محلولة) وبكثافة منخفضة إن الفحم النباتي هو مكون آخر وقد يضاف أحياناً . كما أن إضافة الألمنيوم لزيادة حرارة الانفجار وبالتالي زيادة قدرة وقوة المادة الانفجارية وذلك كما طبقت عملياً لبعض الوقت ، يعتقد أنها خطرة جداً . بحيث يسمح فقط بمتفجرات نترات الأمونيوم مع الألمنيوم أن تستخدم في حالة العمل بالصخور في حفرة تعدين مكشوفة (مثل المقالع) أو تحت الأرض حيث لا يوجد ميثان .

تحتوي عادة متفجرات نترات الأمونيوم على كمية معينة من مركبات النترو من مركبات أحادية النترو مثل (نترو نفتالين) إلى مركبات ثلاثي النترو (مثل ثلاثي نترو التولوين) .

تحتوي بعض متفجرات نترات الأمونيوم المستخدمة في روسيا على كمية صغيرة من البارافين (0.5 – 1 %) وذلك للتقليل من استرطابية نترات الأمونيوم . وقد وجد Hino و Yokogawa مؤخراً أنه بإضافة أقل من 1 % من العوامل النشيطة سطحياً ، يمكن تحقيق تحسين وتطوير في انتقال (نفاذ) تفجر متفجرات نترات الأمونيوم .

" **توازن الأكسجين** " :

إن الحفاظ على توازن أكسجين ملائم في الخليط هو قضية ذات أهمية عالية. فقد حُرمت المتفجرات الألمانية السابقة من نموذج الكربونات ذات الاحتراق غير الكامل . ومتفجرات التعدين الحديثة تكون لازمة للحصول على توازن أكسجين مساوي أو أعلى من قيمة الصفر .

وقد أظهرت الدراسات والأبحاث في الاتحاد السوفيتي أن التوازن الإيجابي بشكل عالي يكون ضاراً وغير نافع وذلك لأنه يفضل تشكل أكاسيد النتريك في نواتج الانفجار .

وبالنسبة لتقليب الأرض ، الزراعة وحفر التعدين المكشوفة ، يسمح باستخدام المتفجرات ذات التوازن الأكسجيني السلبي (مثل حمض البكريك ، TNT ...إلخ) .

وحسب مكتشفات السوفييت فإن تركيزاً يقل عن 0.00025 % لأحادي أكسيد الكربون يكون مسموحاً به في جو منجم الفحم وذلك بعد تهوية موقع فوهة حشوة النسف . وقبل التهوية وبعد إطلاق النار shot firing مباشرة يجب ألا يزيد محتوى CO عن 0.02 % .

يقلل التوازن الأكسجيني الإيجابي وبشكل ملحوظ من كمية أول أكسيد الكربون المتشكل . وقد قدم Assonov و Rossi النتائج التالية للتجارب حول تأثير التوازن الأكسجيني للمتفجرات على تركيب المنتجات الغازية الناتجة عن الانفجار . (الجدول 99) . كذلك تم تفحص عوامل أخرى في الاتحاد السوفيتي والتي تضفي تأثيراً على احتراق منتجات ونواتج الانفجار . وحسب رأي Assonov و Rossi فإن الزيادة في محتوى الرطوبة للمادة الانفجارية يشتمل على زيادة في محتوى النواتج الغازية .

TABLE 99

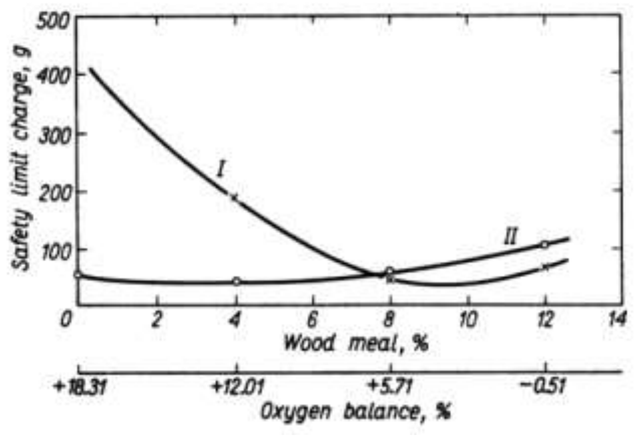
COMPOSITION OF GASEOUS PRODUCTS OF EXPLOSION IN EXPLOSIVES WITH A DIFFERENT OXYGEN BALANCE

Explosive	Oxygen balance %	Content of toxic gaseous products (1. per kg of explosive)	
		carbon monoxide	nitric oxides
2 T Ammonit	+9.0	15.0	25.1
No. 1 Dinaftalit	+0.6	7.0	7.3
T Ammonit	−1.0	7.5	6.2
Dynamon	−9.8	95.6	6.5

وهناك عوامل أخرى تشتمل على كثافة التحميل (حيث يستحصل على كمية صغيرة من أكاسيد النتريك وبكثافة كبيرة) . وكذلك قطر الطلقة (حيث يفضل القطر الكبير اختزال كميات من أحادي أكسيد الكربون وأكاسيد النتريك) فمثلاً بعد

انفجار 62 % من الديناميت ، وجدت الكميات 8.5 لتر / كغ من أول أكسيد الكربون و 4.2 لتر / كغ من أكسيد النتريك في المنتجات الغازية وبطلقات ذات قطر 30ملم. أما بالطلقات ذات القطر 20 ملم فالأرقام كانت 9.0 لتر / كغ و 12.5 لتر / كغ . وقد وجد كل من Cybulski و Assonov و Rossi أن علبة الطلقة إن كانت مصنوعة من ورق مشبع بالبارافين ، فإن هذه العلبة سوف تؤثر على تركيب المنتجات الغازية وتزيد بشكل واضح كمية أول أكسيد الكربون . ويؤكد Assonov و Rossi أنه بنسبة 2 غ من الورق لكل 100غ من المادة الانفجارية يجب أن يكون محتوى البارافين أقل من 2.5 غ . وبمحتوى البارافين هذا ، تكون كمية الغازات السامة المتشكلة 26.4 لتر/ كغ من أول أكسيد الكربون و 37.7 لتر / كغ من أكاسيد النتريك .

وإن محتوى البارافين 4.0 غ ، فإنه تتشكل كميات 29.5 لتر / كغ من أول أكسيد الكربون و 59.7 لتر / كغ من أكاسيد النتريك . وحسب رأي Taffanel فإن ورقة البارافين تقلل من أمان المادة الانفجارية اتجاه الميثان . وقد ذكر هذا بالنسبة للمادة الانفجارية ذات التوازن الأكسجيني العالي (Grisounaphthalit و Grisoudynanite) بتوازن أكسجيني +13 و +18 . وكما أوضح Murata فإن هذه الظاهرة تحدث فقط في المتفجرات ذات التوازن الأكسجيني الإيجابي



الشكل 141

والعالي . وإن كان للمادة الانفجارية توازن أكسجيني إيجابي وبشكل ضئيل فإن وجود ورقة البارافين يميل نحو تعزز أمانه وسلامته . الشكل 141 .

إن الحشو والدك الجيد والذي يشغل على الأقل فوهة حشوة النسف ، يمنع تشكل كميات كبيرة من الغازات السامة . وقد أوضحت التجارب التي أجريت في الاتحاد السوفيتي أن محتوى أول أكسيد الكربون وأكاسيد النتريك في منتجات الانفجار يتأثر بالوسط الذي يحدث فيه الانفجار . كما أن كمية أكسيد الكربون وأكاسيد النتريك تكون أعلى عند إطلاق النار shot firing في الفحم ومنخفضة في عروق خامات الحديد والنحاس . والأرقام التي أعطاها Assonov و Rossi ملخصة في الجدول (100) .

TABLE 100

QUANTITY OF TOXIC OXIDES FORMING IN THE PRODUCTS OF EXPLOSIONS OCCURRING IN VARIOUS SEAMS

Explosive	Shotfiring			
	in coal		in iron ore	
	carbon monoxide l./kg	nitric oxides l./kg	carbon monoxide l./kg	nitric oxides l./kg
2 Ammonit	40.7	29.8	4.7	7.9
62% Dynamit	54.3	4.8	3.3	8.0

تتم حسابات الوازن الأكسجيني من خلال الأخذ بعين الاعتبار كمية الأكسجين الذي يؤمنه ويزود به حامل الأكسجين واللازمة من قبل المكونات القابلة للاشتعال للمزيج الانفجاري والأرقام المدونة أدناه تبين أهم المكونات المستخدمة .

TABLE 101

QUANTITY OF OXYGEN GIVEN OR REQUIRED BY INGREDIENTS OF MINING EXPLOSIVES

Oxygen carrier	Quantity of oxygen (kg) given by 1 kg of the substance
Inorganic salts	
Ammonium nitrate	+0.200
Ammonium perchlorate	0.340
Barium chlorate $[Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O]$	0.298
Barium nitrate	0.306
Calcium nitrate $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$	0.339
Potassium chlorate	0.396
Potassium nitrate	0.396
Potassium perchlorate	0.462
Sodium chlorate	0.450
Sodium nitrate	0.470
Organic substances	
Nitroglycerine	0.035
Tetranitromethane	0.490
Substances requiring oxygen	**Quantity of oxygen (kg) required for total combustion of 1 kg of the substance**
Aluminium	−0.890
Cellulose $(C_6H_{10}O_5)$	1.185
Charcoal	2.667
Cyclonite (RDX)	0.216
Diglycoldinitrate (DGDN)	0.408
Dinitronaphthalene	1.394
Dinitrotoluene (DNT)	1.144
Nitrocellulose (11.95% N)	0.387
Nitroglycol	0.000
Nitroguanidine	0.308
Nitronaphthalene	1.988
Penthrite	0.100
Sulphur	1.000
Trinitrotoluene (TNT)	0.740
Trinitroxylene	0.896
Woodmeal $(C_6H_{10}O_5)$	1.185

المواد الخاملة التي تزيد الأمان والسلامة :

لقد أوضحت التجربة الطويلة أن معظم المكونات غير الانفجارية الكافية والفعالة من أجل زيادة أمان المواد الانفجارية اتجاه الميثان وغبار الفحم هي كلوريدات الصوديوم والبوتاسيوم . حيث يكون الأخير فعالاً جداً وذلك بدون شك ، بسبب مفعول أيون البوتاسيوم الذي يمنع حدوث التفاعلات الانفجارية بالحالة الغازية . وهذا سوف نأخذه بعين الاعتبار لاحقاً عند دراسة مشكلة ضمان إطلاق تغريغ بلا وميض من البنادق . إن انفجار مزيج من الميثان – الهواء هو ظاهرة من نفس النموذج مثل انفجار مزيج من الغازات الفوهية مع الهواء . وهو كذلك وراء السؤال المطروح كما في الحالة الأخيرة ، حيث أن منع انفجار مزيج الميثان – الهواء هو إلى حد ضئيل ظاهرة حرارية والتي تنشأ عن هبوط في درجة حرارة لهب الاشتعال (الاحتراق) .

وهو إلى درجة كبيرة يعتمد على رش غاز المادة الحاوية على أيونات البوتاسيوم . وقد أوضح عدد من العلماء أنه ليس فقط عبارة عن ظاهرة حرارية. فمثلاً أثبت Dubnov هذا بواسطة التجارب التي أضاف فيها الرمل بدلاً من لوريد الصوديوم إلى المواد الانفجارية .

TABLE 102

Salt	Specific heat	Percentage ignition of methane
KF	0.200	0
KH_2PO_4	0.208	20
KCl	0.162	40
K_2SO_4	0.178	40
KNO_3	0.221	60
NaCl	0.206	60
Na_2CO_3	0.273	70
CaF_2	0.215	80
$CaCO_3$	0.189	100
NH_4Cl	0.363	100
$Pb(OOCCH_3)_2$	0.134	100

فقد قارن كمية الرمل بحيث تكون الطاقة (السعة الحرارية) نفسها ، وود أن وجود الرمل لا يمنع حدوث انفجار مزيج الميثان – الهواء .

كذلك يؤكد Dubnov نتائج الاختبارات في قاعات الاختبار المستطيلة . إن الشحنة تتألف من 90 % من 80 /20 أمونيت (80 % من نترات الأمونيوم و 20 % من TNT) و 10 % أملاح متنوعة . يحمّل هاون فولاذي بشحنة 200 غ بدون دك (حشو) ويشعل في جو حاوي على 8 – 10 % ميثان . بهذا الشكل يحدد الرقم النسبي لاحتراق الميثان (الجدول 102) .

وهذه الأرقام تظهر أن الحرارة النوعية العالية لا ترتبط مع منع انفجار الميثان، فمثلاً الحرارة النوعية العالية لكلور الأمونيوم لا تساعد هذا الملح على منع حدوث انفجارات الميثان . وكما ذكرنا سابقاً ، فإن كلور الأمونيوم ونترات الصوديوم بنسب متكافئة قد تم اقتراحه كمصدر فعال لأيونات الصوديوم التي تمتلك قدرة ملحوظة على منع حدوث انفجارات الميثان كذلك تفحص Dubnov تأثير العديد من الأملاح على درجة حرارة الاشتعال وعلى تخلف وتأخير انفجار خلطات الميثان – الهواء (الجدول 103) .

TABLE 103

EFFECT OF THE ADDITION OF VARIOUS SALTS ON EXPLOSIVE PROPERTIES

Salt	Minimum ignition temperature °C	Explosion lag (sec) at different temperatures							
		750°C	760°C	770°C	780°C	790°C	800°C	810°C	820°C
No salt added	710	1.8	1.0	1.0	0.8	—	—	—	—
$CaCO_3$	710	1.4	1.1	0.9	0.7	—	—	—	—
NaCl	730	3.2	1.9	1.4	1.0	0.8	0.6	—	—
LiCl	790	—	—	—	—	—	4.2	2.2	1.95
KCl	800	—	—	—	—	—	5.6	3.9	1.85
$CaCl_2$	810	—	—	—	—	—	—	4.0	3.0

تؤكد هذه التجارب والاختبارات أن كفاية كلور البوتاسيوم تكون أعلى من كفاية كلور الصوديوم في الانفجار الرادع (الكابح) . حول منع خلطات انفجارية غازية أخرى بواسطة كلور البوتاسيوم انظر الدراسة التي قدمها Prettre . كذلك حصل

Murata على نتائج هامة بشكل عالي موضحاً كفاية عالية جداً لكلور البوتاسيوم وإلى حد ما كفاية منخفضة لكلور الصوديوم .

كذلك فإن الدراسات حول تأثير نترات البوتاسيوم والصوديوم تستحق الاهتمام والتوقف . فقد وجد أن لها تأثير هام ومفيد عندما تستخدم فقط نسبة مئوية محددة، بينما بالكميات الكبيرة لا يكون لها عملياً أي تأثير . وحسب رأي Dubnov فإن كلور الأمونيوم يبدو أن يكون ملائماً عملياً كعامل تبريد في المتفجرات المستخدمة من أجل مناجم الكبريت .

كذلك يذكر Dubnov التجارب التي تثبت أن نشاط ملح خامل يزداد طرداً مع نعومته (الجدول 104) وتشير الأرقام في الجدول إلى كلور الصوديوم . كما أن الشحنة الانفجارية الحاوية على 35 أو 40 % من كلور الصوديوم تتفجر في مزيج الميثان – الهواء .

TABLE 104

ACTIVITY OF INERT SALT AS A FUNCTION OF ITS FINENESS

Average size of the particles of sodium chloride mm	Content of sodium chloride %	Percentage ignitions	Power of explosive according to lead block test
1.38	35	100	221
1.16	35	100	219
0.70	35	70	210
0.38	35	85	216
below 0.14	35	10	192
1.38	40	100	197
0.70	40	45	187
0.38	40	5	181

ومؤخراً تم في بريطانيا إنتاج وتقديم المواد الانفجارية ذات أمان عالي ultra – safe وهي تحتوي على أملاح تبريد مطحونة إلى حجم أدق وأنعم مما هو عليه عادة .

يذكر Dubnov الأرقام التي توضح علاقة حد الشحنة ، القوة ، حرارة الانفجار ودرجة الحرارة ومحتوى كلور الصوديوم وكلور البوتاسيوم لمادة انفجارية حاوية على نترات الأمونيوم وTNT بنسب 20 : 80 الجدول (105).

TABLE 105

CHARGE LIMIT AND POWER OF EXPLOSIVES AS A FUNCTION OF SODIUM OR POTASSIUM CHLORIDE CONTENT

Content of inert salt %	Charge limit g		Lead block expansion cm^3		Heat of detonation kcal/kg		Calculated temperature °C	
	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl
10	100	150	340	342	817	845	2100	2120
15	200	250	296	298	745	774	2040	2070
20	350	450	272	279	673	703	1980	2023
25	450	550	245	254	600	632	1920	1975
30	550	650	214	226	525	560	1860	1926

ومن الهام الإشارة إلى أن التراكيب الحاوية على كلور البوتاسيوم تعطي قيماً محسوبة أعلى لحرارة ودرجة الانفجار . وعلى الرغم من هذا فإن كفاية كلور البوتاسيوم كعامل يزيد من أمان استخدام المادة الانفجارية بوجود غاز المناجم يكون أعلى .

وهو يؤكد على الملاحظة السابقة التي تقول أن أيونات البوتاسيوم هي كوابح فعالة وكافية للانفجارات الغازية .

ويذكر Murata نتائج مشابهة للمواد الانفجارية على نترات الأمونيوم ، 8% من نترو جليسيرين ، 0.3 % من نترو السيللوز و8 % من نشارة الخشب إن كلور الصوديوم أو البوتاسيوم بنسبة 1 – 15 % و1 – 10 % يحل محل الجزء المماثل من نترات الأمونيوم . وفي عام 1914 اقترح Lemaire استخدام غلاف مصنوع من مادة قابلة للاشتعال وغير غالية في الشحنات الانفجارية وكمادة خاملة أوحى باستخدام :

الرمل المطحون ، الأملاح الحاوية على ماء التبلور (مثل سلفات الصوديوم) الأملاح المتطايرة في درجات حرارة مرتفعة (مثل كلور الصوديوم ، فلور الصوديوم ، كريوليت) الأملاح المتفككة في درجات حرارة مرتفعة (مثل كلور الأمونيوم) . يحضر الأغلفة بواسطة وضع المادة بين الجدران المزدوجة للأنبوب الورقي . تشير التجارب الأولية إلى أهمية هذا الاكتشاف فقد وجد على سبيل

المثال ، إن أكثر من 800 غ من الجلاتين الانفجاري يتوافق مع غلاف من كلور الصوديوم أو فلور الصوديوم الذي يزن بنفس وزن المادة الانفجارية نفسها يفشل في إشعال الميثان أو غبار الفحم . ومن جهة أخرى فإن 100غ من الهلام التفجيري بدون غلاف داخلي كانت كافية لتسبيب انفجار الميثان أو غبار الفحم . وبعد أن جرت الدراسات والبحوث في بلجيكا في Institut National des Mines de Paturages في عام 1930 حيث تم تقديم غلاف خامل بالمواصفات التالية :

ثخانة رتينة الشعلة : 3 ملم .

التركيب : 25 % من الرابطة (وعادة ما تكون سلفات الكالسيوم أو الطين) . 75 % من الأملاح : كلور الصوديوم أو فلور الكالسيوم أو الصوديوم مع مزيج يبلغ على الأقل 35 % من فلور الصوديوم .

يبلغ الوزن الكلي للمادة المشكلة للغلاف 65 غ لكل 100 غ من المادة الانفجارية ، ومؤخراً ازدادت ثخانة الرتينة إلى 5 ملم في المتفجرات الآمنة (S.G.P) وإلى 6.5 ملم في متفجرات الصخور .

في عام 1947 تم تقديم كربونات الصوديوم الهيدروجينية كأكثر الأملاح كفاية. وحوالي العام 1933 بدأ العمل حول استخدام أغلفة من هذا النوع في بلاد أخرى. وفي الاتحاد السوفيتي تم تبني استخدام أغلفة بثخانة 9 ملم ومؤلف من الأملاح في أنابيب ورقية .

وفي Home Office at Buxton (في بريطانيا) تم اختبار تأثير المجموعات التالية المؤلفة من المواد المستخدمة من أجل ملئ الأغلفة .

1 – المواد التي تمنع حدوث انفجار مزيج الميثان ـ الهواء مثل كلور البوتاسيوم

2 – مواد التبريد ذات الموصلية الحرارية العالية مثل : برادة الحديد .

3 – المواد التي تبعث وتطلق غازات غير قابلة للاشتعال ، والتي يفترض بها أن تشكل غلافاً غازي حول الانفجار مثل : كربونات الصوديوم الهيدروجينية .

4 – المواد المختزلة والتي تتحد مع الأكسجين الجوي وبهذا يتم إبعاد وإزالة المادة المكونة اللازمة لانفجار الميثان مثل سلفات الصوديوم الهيدروجينية

وقد أظهرت التجارب والاختبارات في قاعة الاختبار ن إضافة معظم هذه المواد يزيد من حد الشحنة إلى حد لا يمكن لها أن تتلاءم ولا تُركب في الهاون .

ولهذا السبب تم إجراء صارم وذلك بالاعتماد على انفجار المادة الانفجارية المعلقة بشكل مباشر في مزيج الميثان – الهواء . وتحت هذه الشروط والظروف، انخفض وقل حد الشحنة بمقدار أربعة أضعاف تقريباً ، وذلك بالمقارنة مع حد الشحنة المحدد لمدفع الهاون .

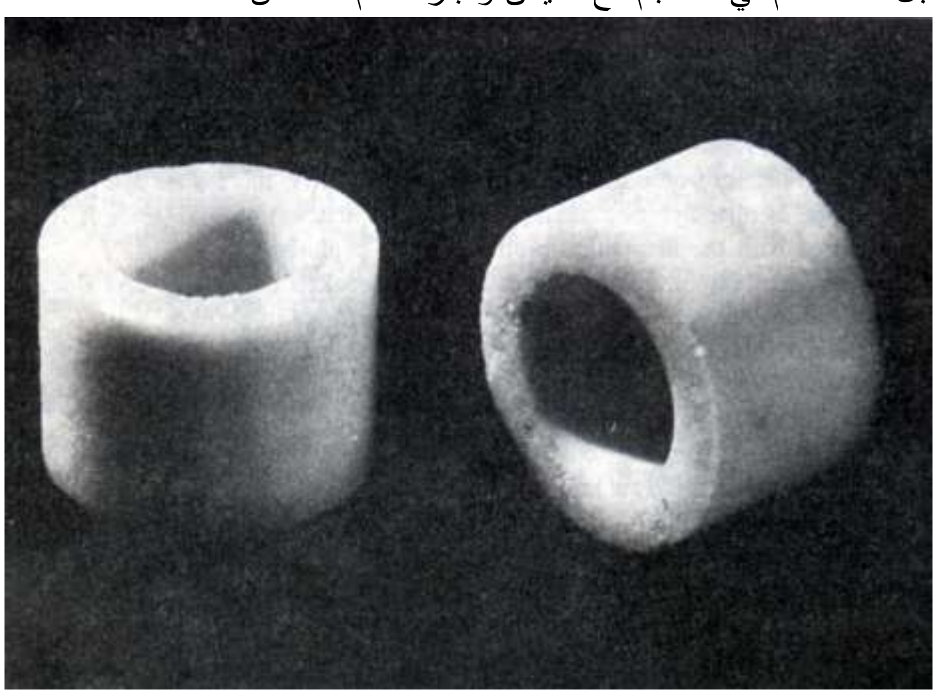
TABLE 106

Substance in a sheath	Charge limit g
No sheath	56
Kieselguhr	113
Lead sulphate	170
Sodium thiosulphate	170
Sodium hydrogen sulphite	170
Sodium formate	226
Manganese dioxide	226
Ferrous oxalate	226
Hydrated sodium carbonate	226
Sodium hydrosulphite	283
Sodium hydrogen carbonate	283
Iron chips	340
a and *b* Belgian mixtures	170
c Belgian mixture	226

ويمثل الجدول 106 نتائج بعض الاختبارات على Tees Powder explosive (ص405 والمزودة بغلاف تبلغ سماكته 4 ملم . وبالاعتماد على

هذه التجارب تم تقديم غلاف في إنكلترا مملوء بسلفات الصوديوم الهيدروجينية وهي مادة رخصة وكافية إلى حد ما عندما تكون على شكل رتينة بثخانة 2.5 ملم تقريباً والمحمي من الخارج بواسطة ورقة مانعة للماء وغير مشبعة , ن المادة الانفجارية التي قد تستخدم مع غلاف من هذا النوع تصمم على شكل الرمز (S) (أي مغلفة) .

إن استخدام الأغلفة بشكل طفيف يضعف من قوة المادة الانفجارية ولكنه لا يقلل من حساسيته للتفجر . ومن جهة أخرى ، فإنها تزيد وبشكل ملحوظ أمانه من أجل الاستخدام في المناجم مع الميثان وغبار الفحم الحساس .



الشكل 142

إن إنتاج الأغلفة قد أدى إلى ظهور مشاكل وصعوبات جديدة وغير متوقعة . وهكذا فإن جوف المادة الانفجارية لا يكون أحياناً متمركزاً في المنتصف بشكل دقيق أو أن المادة التي تملأ الغلاف قد تحركت إلى طرف آخر لتشكل حاجزاً في وجه انتقال الانفجار من طلقة إلى أخرى .

كذلك يبدو من الواضح أن الأمان المتزايد الذي يُفره استخدام المتفجرات المغلفة ، قد يضيع وذلك إن أُبعد وأُزيل الغلاف عمداً وعن قصد . قد يحدث الأخير ، وذلك إن كانت الفوهة التي تحمّل في داخلها الشحنة ضيقة جداً. ولتجنب هذا الخطر تم اقتراح وتقديم العديد من المحاليل .

كأن يستخدم على سبيل المثال الأغلفة الصلبة أو الثابتة . وفي بلجيكا تم الحصول على هذه الأغلفة بواسطة انضغاط حلقات من كلور أو كربونات هيدروجين الصوديوم (الشكل 142) . أو بواسطة إعادة وإخراج خلطات من كلور الصوديوم بالطين الرطب الذي جفف بعدئذ .

ولهذا الترتيب ميزة أخرى إضافية وهي أنها تهل الانفجار . وفي الاتحاد السوفياتي اقترح Seleznev غلاف قاسي أو ثابت مؤلف من الغضار ، كلور الصوديوم ، وسلفات الكالسيوم .

وهناك طريقة أخرى من أجل زيادة القوة الميكانيكية للأغلفة وقد اقترحها Fleming وتتألف هذه الطريقة من إعدادهم من "bicarbonate felt" 90% من كربونات الصوديوم الهيدروجينية و 10 % من عجينة الورق . وفي بريطانيا تم اكتشاف محلول بديل ، حيث تتحد المادة الخاملة بشكل مباشر ومتناسق مع المادة الانفجارية نفسها . وذلك بدلاً من تشكيل غلاف منفصل .

(J.Taylor) . وهذا المواد الانفجارية تحمل علاقة "Eq.s" أي أنها تكون مكافئة من حيث الأمان للمتفجرات المغلفة من نفس الدرجة والرتبة . وبالإضافة إلى الغلاف الخامل العادي ، تم تطوير غلاف فعال ونشيط في ألمانيا والاتحاد السوفيتي وهو يتألف من أملاح "تبريد" ممزوجة مع نترو جليسيرين وذلك للأسباب التالية :

1 – ترش مادة الغلاف بعد التفجر وذلك لوجود نترو جليسيرين الذي يشترك في التفجر ولأنه يمتزج بعد ذلك مع نواتج تفجر المادة الانفجارية .

2 – ولكونه مادة انفجارية فإن الغلاف لا يضعف الشحنة ولا يمنع انتقال التفجر من طلقة إلى أخرى . في ألمانيا ، تستخدم الأغلفة من 12 أو 15 % من نترو جليسيرين ، 33 أو 35 % من كلور الصوديوم و50 أو 55 % من كربونات الصوديوم الهيدروجينية . وكل طلقة تؤلف 70 غ من المادة الانفجارية و50 غ من الغلاف . أما في الاتحاد السوفيتي فإنه يُستخدم غلاف مؤلف من نترو جليسيرين ، كلور الصوديوم ، كلور البوتاسيوم ، نترات الصوديوم ونشارة الخشب .

وفي بلجيكا تم تقديم شحنات خاصة (Bicarbite) مؤلفة من 85 % من كربونات الصوديوم الهيدروجينية و15 % من نترو السيليلوز المعالج بالهلام . توضع الطلقات ذات التركيب المذكور سابقاً في فوهة حشوة النسف بالتبادل مع الطلقات الانفجارية . وبتغيير وتبديل نسبة الطلقات الانفجارية إلى نسبة طلقات Bicarbite، تعدّل درجة الأمان تجاه الميثان وغبار الفحم .

ومؤخراً قام Boucard وDeffet بفحص مفعول وتأثير المركبات العضوية الحاوية على الهالوجينات . مثل رباعي كلور الكربون ، هكسا كلورو إيثان ، الهكسان الحلقي ، كلوردان ($C_{10}H_6Cl_8$) يودوفورم وكذلك اليود . وقد وجد أن المركبات العضوية موضع التساؤل يمكن أن تمنع انفجار مزيج الميثان – الهواء وخاصة إن تعرضت بداية للتفكك الحراري . ويبدو أن مما يُنصح به هو إضافة هذه المركبات للمواد الانفجارية بحيث تخضع لبعض التفكك في أثناء حدوث التفجر ، ولا يبدو أنها تشكل مواداً تزيد من الأمان بنفسها .

عوامل التعادل الخاملة :

بما أن نترات الأمونيوم يحتوي دوماً كمية صغيرة من حمض النتريك الحر ، فإنه يتوجب إضافة كمية محددة من المواد لتعديل الحمض إلى متفجرات نترات الأمونيوم الحاوية على نترو جليسيرين . وبما أن الأسس الذوابة مثل (كربونات الصوديوم الهيدروجينية) ، تضفي تأثيراً سلبياً على نترات الأمونيوم ومكونات

أخرى من الخلطات الانفجارية مثل TNT فإنه يجب استخدام الأسس غير الذوابة مثل كربونات الكالسيوم أو المغنيزيوم . وقد يستخدم كذلك أكسيد الحديد كأن يستخدم على شكل رماد البيريت .

وفي المواد الانفجارية التي تحوي كمية صغيرة من نترو جليسيرين (4 – 8 %) تؤمن كمية إضافية من نشارة الخشب استقرارية ملاءمة . وللتقليل من الكثافة ، تضاف أحياناً كمية أكبر (تصل إلى 6 – 12 %) من نشارة الخشب الخفيف ، (وهو خشب صخري نصف متفحم) أو الألياف النباتية (مثل السيليلوز) . وهذا يؤدي إلى انخفاض أو اختزال ملحوظ في الكثافة (يصل إلى 0.70) ويزيد من حساسية المادة الانفجارية للتفجر . قد يستخدم من أجل هذا الغرض أيضاً الرغوة البلاستيكية اللدنة المسحوقة . وفي الاتحاد السوفياتي تم إضافة طلقة ذات مادة أساسية إلى شحنات مواد انفجارية وذلك لتعديل الحمض وقد تنشأ عن ذلك منتجات ضارة تنتج عن التفجر غير الكامل مثل : (ثاني أكسيد النتروجين) . وقد كان هذا عبارة عن طلقة مؤلفة من هيدروكسيد الكالسيوم بكمية مكافئة لـ 25 % وزناً من كامل الحشوة . كما أن هذا خفض من كمية المنتجات الغازية الحمضية (CO_2 و NO_2) بنسبة 10 – 20 % . كما أن إضافة الماء إلى الحشوة كان له تأثير مشابه ومماثل والمادة الهامة أو المكون الهام المستخدم من أجل تحسين تركيب منتجات الانفجار والمستخدم في بريطانيا العظمى كان سلفات الكالسيوم . وقد تم اختبار تأثير إضافة سلفات الباريوم في بريطانيا ولهذه المادة ميزات استثنائية تتمثل في استثارة حساسية هلام نترو جليسيرين المغموس في الماء بحيث يصبح الانفجار قادراً على نشر وبث الانفجار بمعدل تفجيري يبلغ 6000 م / ثا وتحت الماء في أعماق كبيرة تصل إلى 2750 قدم . وحسب رأي J.Taylor و Gay فإن سبب هذه الظاهرة قد يكون انعكاس الموجة الصدمية على السطح البيني بين المادة الانفجارية والمسحوق المثير الحساسية . وهو تأثير يحدث فقط عندما يضغط الأخير فوق حد الكثافة الأدنى

والمحدد . وقد أُشتغل هذا في تصميم المواد الانفجارية من أجل الانفجارات الزلزالية العميقة .

"**اختبارات من أجل المواد الانفجارية التعدينية**" :

إن أي مادة انفجارية معدة من أجل الاستخدام في المناجم يجب أن تلبي حاجات ومتطلبات معينة وأن تضمن السلامة الكاملة . إن المواد الانفجارية تعدينية ، سواء أكانت خاصة بالفحم أو الصخور يجب أن تعرض الاختبارات قبل أن تعطى ترخيصاً بالاستخدام . وهذه الاختبارات تختلف من بلد لآخر . وما سوف نذكره أدناه يتعلق بشكل أساسي بالطرق المستخدمة في بولندا .

"**انتقال التفجر**" :

ولفحص هذه الميزة للمواد الانفجارية ، من الضروري تحديد المسافة العظمى بين كلا الطلقتين (التي تزن كل واحد منها 100غ وبقطر 30 ملم) والتي سوف ينتشر عندهما التفجر من طلقة متلائمة مع المفجر رقم -8- إلى الطلقة الثانية التي لا تملك مفجر . وهذه المسافة يجب ألا تكون أقل من 3 سم ومن أجل بعض المواد الانفجارية المسموح بها تكون المسافة 4 سم . وبالنسبة لمتفجرات نترات الأمونيوم ، فعادة ما تكون المسافة 4 – 8 سم وبالنسبة للديناميت هي أكثر من ذلك . وأحياناً يعبر عن انتقال التفجر بالوحدات والتي تعتمد على عيار الطلقة (مثلاً 32 ملم) .

"**الحساسية للتفجر**" :

لتحديد الحساسية للتفجر ، قد يستخدم 3 طلقات من المادة الانفجارية وكل واحدة منها تزن 75 غ ويبلغ قطر الواحدة منها 25 ملم أو باستخدام 4 طلقات تزن كل واحدة منها 100 غ وبقطر 30 ملم ، توضع الطلقات في الخارج على نسق بحيث تلامس كل واحدة منها الأخرى . واحدة من الطلقات النهائية تتفجر بواسطة أضعف مفجر ممكن . والمواد الانفجارية المختبرة يجب أن تتفجر بشكل كامل تحت تأثير هذه الشروط بواسطة مفجر ضعيف . إن المفجر الأضعف الذي

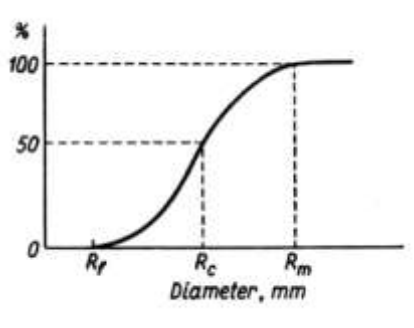
يقدم وينتج التفجر للطلقات المذكورة أعلاه هو ميزة حساسية تفجر المواد الانفجارية المعطاة أعلاه . يراد باختبار انتقال التفجر والحساسية للتفجر هو معرفة ما إذا كانت مادة انفجارية ما تضمن التفجر الكامل في فوهة حشوة النسف أم لا .

والتفجر الكامل يكون دوماً غير مرغوب به وذلك لأنه يشتمل على هدر ملحوظ للوقت والجهد وقد يسبب حادثاً خلال مراحل الإطلاق اللاحقة .

يستخدم كلا الاختبارين كاختبارات تفحص وتحري خلال مراحل الإنتاج . والمواد الانفجارية المصنعة حديثاً يجب ألا تستخدم في هذه الاختبارات ، وذلك لأن النتائج الأفضل يستحصل عليها بعد أيام عدة من التخزين . وهكذا فإنه حسب رأي T.urbansk ونتيجة للتجارب التي أجراها على المادة الانفجارية المسموح بها والتي تدعى Bradytf ، فإنها تعطي مبدئياً انتقالاً لقيمة التفجر تبلغ 14 – 15 سم . وفي اليوم التالي ، تعطي نفس الطلقة قيماً لا تتجاوز 7سم . وهذا يحدث لأن المادة الانفجارية الممزوجة حديثاً تحتوي على كمية لا بأس بها من الهواء الذي سهل وبشكل كبير انتقال التفجر . وبعد مرور عدة أيام أو حتى بضع ساعات ، وعندما تنفلت الزيادة من الهواء ، يفسد ويتدهور انتقال التفجر . وهذه التغيرات في المادة الانفجارية ، ليست عظيمة بحيث تؤثر على معدل التفجر والتمدد في الكتلة الرصاصية . في الديناميت وفي الهلام التفجيري (الانفجاري) والحاوي على كمية كبيرة من نترو جليسيرين المعالج بالهلام مع نترو السيليلوز ، التغيرات في الميزات يسببها وجود الهواء المستمر لفترة زمنية طويلة (أحياناً تستغرق سنة كاملة) ، وبالتالي فإن الهواء المشتت في المادة الغروانية اللزجة لجلاتين الانفجاري تبقى هناك فترة زمنية أطول من المواد الانفجارية ذات التماسك والانسجام المسحوقي . فمثلاً : الجلاتين الانفجاري الحاوي على 91 % من نترو جليسيرين و 9 % من نترو السيليلوز يعطي تمدداً في الكتلة الرصاصية يبلغ 580 سم^3 وذلك مباشرة بعد المزج و 545 سم^3 بعد مرور يومين . وبعد التخزين

الطويل (لأكثر من شهر) قد ينخفض هذا الرقم من 500سم^3 أو حتى إلى أقل من ذلك . إن معدل التفجر يخضع لتغيرات مماثلة فمثلاً :

الديناميت المؤلف من 62.5 % من نترو جليسيرين ، 3.5 % من نترو السيليلوز ، 28% من بيركلورات البوتاسيوم , و6 % من نشارة الخشب يتفجر بمعدل 7000 م / ثا وذلك مباشرة بعد المزج وفي غضون ستة أشهر قد ينخفض معدل التفجر إلى 2750 م / ثا . وإن احتفظ بالمادة الانفجارية في مكان دافئ فإن المعدل قد ينخفض أكثر حتى يصل إلى 1800 م / ثا . وإن تقست الطلقة بسبب وضع نترات الأمونيوم أو كلورات البوتاسيوم ، فإن انتقال التفجر يصبح أسوأ وقد تفسد التفجرات اللاحقة . لذلك ، فإن الانفجار المعّد من أجل الاختبارات حول انتقال ومعدل التفجر يجب أن يتوقف لمدة 24 ساعة على الأقل . ومع الديناميت يجب أن تكرر الاختبارات بعد بضعة أيام وبعد ذلك بعد بضعة أسابيع .



الشكل 143

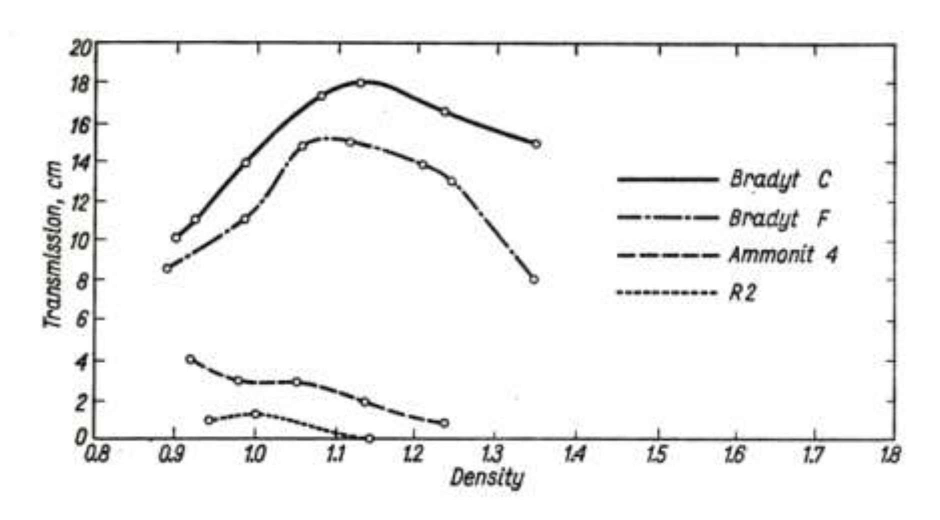
إن المفجرات المستخدمة من أجل هذه الاختبارات يجب أن تكون موثوقة ويجب تفحص قوتها البدئية . ويجب الإشارة إلى أن انتقال يعتمد ليس فقط على تركيب المادة الانفجارية والعوامل المذكورة سابقاً بل كذلك على قطر الطلقة ، وكثافتها وعلى تحديدها (عزلها) .

يزداد الانتقال مع زيادة القطر إلى قطر معين يصبح عنده ثابتاً . وقد أجرى Hino دراسة حول احتمالية انتقال التفجر كعمل خاص بقطر الطلقة وهذا الأمر

موضح في الرسم البياني في الشكل 143 . إن انتقال التفجر في فراغ محصور (في أنبوب أو فوهة حشوة النسف) يكون أعلى مما هو عليه في الهواء الطلق.

فمثلاً متفجرات نترات الأمونيوم ذات المحتوى 4 % من نترو جليسيرين والتي يكون لها قيمة انتقال تقدر بـ 10 – 15 سم ، تعطي في مدفع الهاون القيمة 19 – 23 سم ، وذلك حسب رأي T.urbanski درس هذا العالم تغير الانتقال كعمل خاص بالكثافة . والنتائج الخاصة بمتفجرات الأمونيوم معطاة في الرسم البياني في الشكل 144 . وقد بيّن T.urbanski في عام 1926 أن الموجة الصدمية التي يسببها تفجر المادة الانفجارية يمكن أن تتحرك على طول فوهة حشوة النسف ، أو مدفع الهاون .

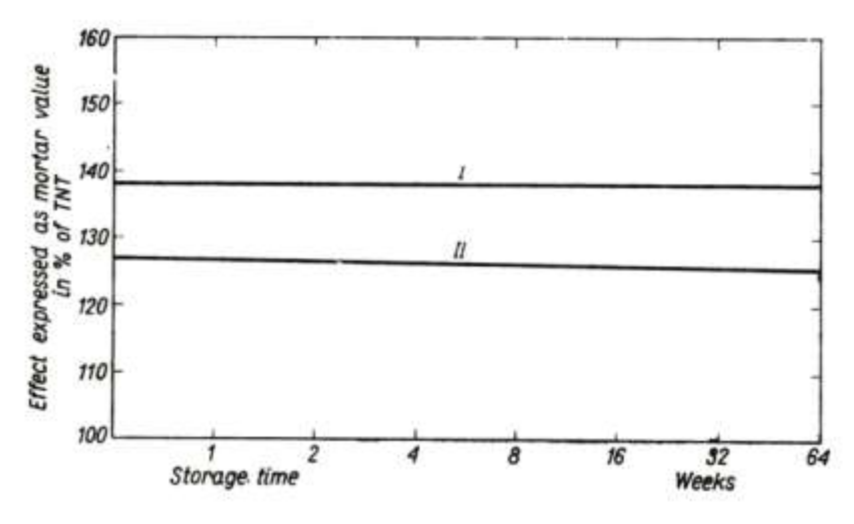
وعند معدل أعلى من معدل التفجر (مثال من أجل معدل التفجر الذي يبلغ 3220 م / ثا في أنبوب 35 / 42 ملم ، ومعدل الموجة الصدمية كان 3830 م / ثا) . إن الموجة الصدمية قد تضغط dead الطلقات إلى الدرجة التي تجعل من انتقالها إلى التفجر أمراً صعباً .



الشكل 144

وحسب رأي Hino وYokogava فإن إضافة عوامل نشطة وفعالة سطحياً (0.5 – 1 %) إلى خلطات من نترات الأمونيوم مع قطران الفحم السائل يحسن

من الانتقال إلى التفجر ويزيد من معدل التفجر . ويفترض هؤلاء العلماء أن العوامل الفعالة سطحياً تزيد من معدل التفاعل بين نترات الأمونيوم بالحالة الصلبة وقطران الفحم بالحالة السائلة .

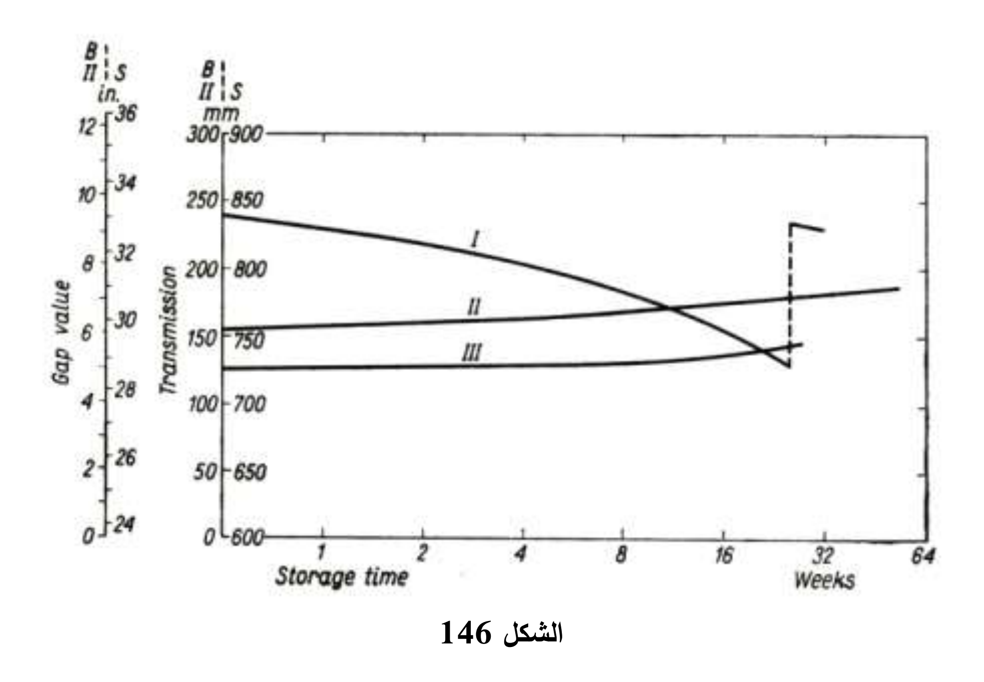


الشكل 145

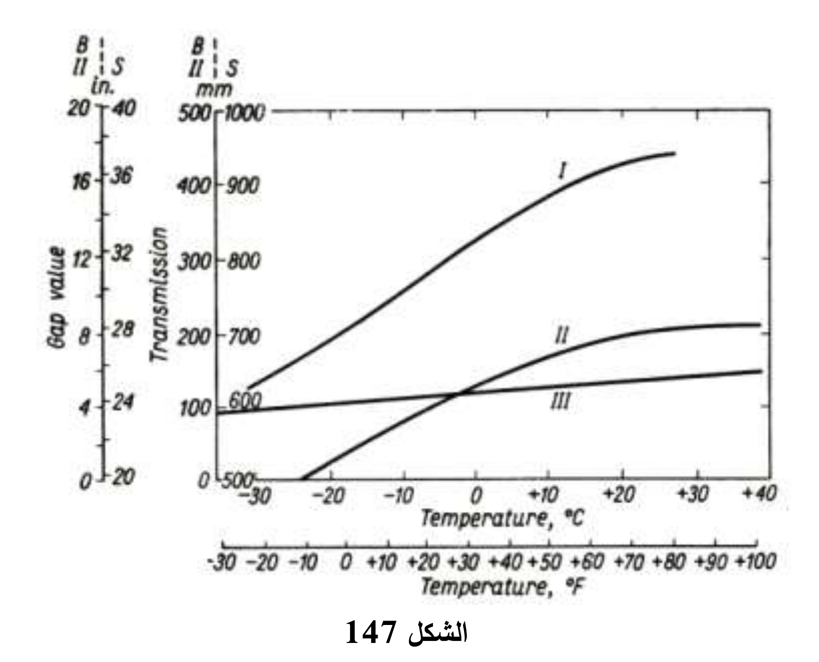
ويعطي Wetterholm عدداً من الرسوم البيانية التي توضح التغيير في الميزات الانفجارية للمواد الانفجارية التعدينية خلال التخزين . ويفترض الشكل 145 حدوث اختزال صغير جداً في قوة الديناميت ومتفجرات نترات الأمونيوم عند التخزين ، والذي يقاس في مدفع هاون انفجاري .

TABLE 107

Temperature °C	Ammongelatine (35% NG) m/sec, No. 8 detonator	Ammonium nitrate explosive (6% NG) m/sec, No. 8 detonator
−25	2300	3350
0	2450	3350
+35	2700	3600



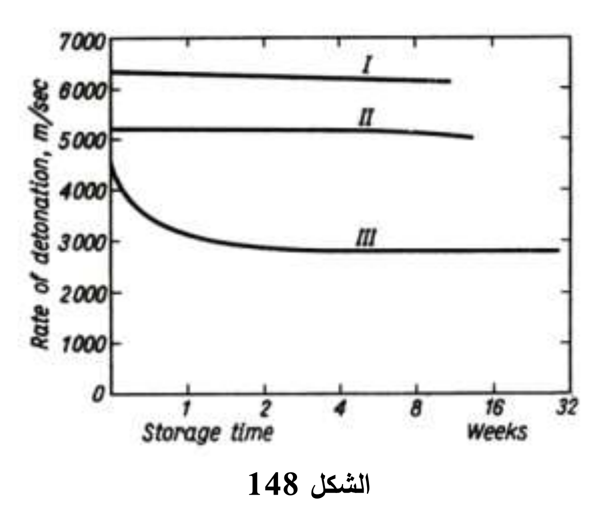
الشكل 146



الشكل 147

ويشير الشكل 146 إلى التغير في التفجر خلال التخزين . والانخفاض (أو الهبوط) في انتقال المدة الانفجارية الهلامية (35 % نترو جليسيرين) يمكن أن يتوقف أو يعاد تخزينه بواسطة إعادة عجن المادة الانفجارية .

إن التغير في انتقال التفجر مع درجة الحرارة موضح كذلك في رسم بياني آخر (الشكل 147) والتغير في معدل التفجر لهذه المواد الانفجارية عند التخزين معطى في الشكل 148 ويعطي كذلك Wetterholm قيمة معدل التفجر عند درجات حرارة متنوعة ومتعددة .



الشكل 148

قوة المواد الانفجارية :

تتحدد قوة المواد الانفجارية بطريقة تقليدية . والاختبار العادي هو تحديد تمدد الكتلة الرصاصية ومعدل التفجر . وفي بعض البلدان يتم تحديد سحق الاسطوانات الرصاصية والنحاسية . وفي إنكلترا يستخدم الاختبار في الهاون الانفجاري (القذيفي) .

"**اختبارات الأمان مع الميثان وغبار الفحم**" :

إن المتفجرات المعدّة من أجل الاستخدام ف مناجم الفحم تحتوي على الميثان أو غبار الفحم القابل للاشتعال ويجب أن تجتاز اختباراً في بهو الاختبار .

وتستخدم لهذا الغرض إجراءات مختلفة في بلدان عديدة وهناك بيانات عامة حول قاعات الاختبار وطرق الاختبار وهي ملخصة في الجدول 108 .

قاعة اختبار تجريبية في بولندا :

إن بهو الاختبار التجريبي المعد من أجل اختبار المواد الانفجارية المستخدمة في الصناعة التعدينية (الشكل 149) هو عبارة عن أنبوب من الحديد المطاوع دائري في مقطعه العرضي ، بطول 44.2 م و 2.0 م هو قطره الداخلي . إحدى نهايتي الأنبوب تكون مفتوحة بينما الأخرى تكون مسدودة بأحجار خرسانية . وهناك تجويف في داخل الحجر الخرساني الذي يوضع عليه هاون فولاذي .

الشكل (150) . يوصل التجويف عبر صمام أمان ، مهوى ، ومرطب الهواء بجهاز تهوية كهربائي قوي وذلك من أجل تهوية البهو عد الإطلاق . يغلق صمام الأمان ومرطب الهواء المهوى ويحمي جهاز التهوية من حدوث أضرار طارئة عندما يحدث الإطلاق .

وعبر طول البهو يكون هناك أرضية من الحديد الصفحي بحيز فارغ (خالي) في الأسفل والذي كون مملوءاً بالإسمنت المسلح باستثناء ثلاثة المترات الأولى بدءاً من النهاية المغلقة .

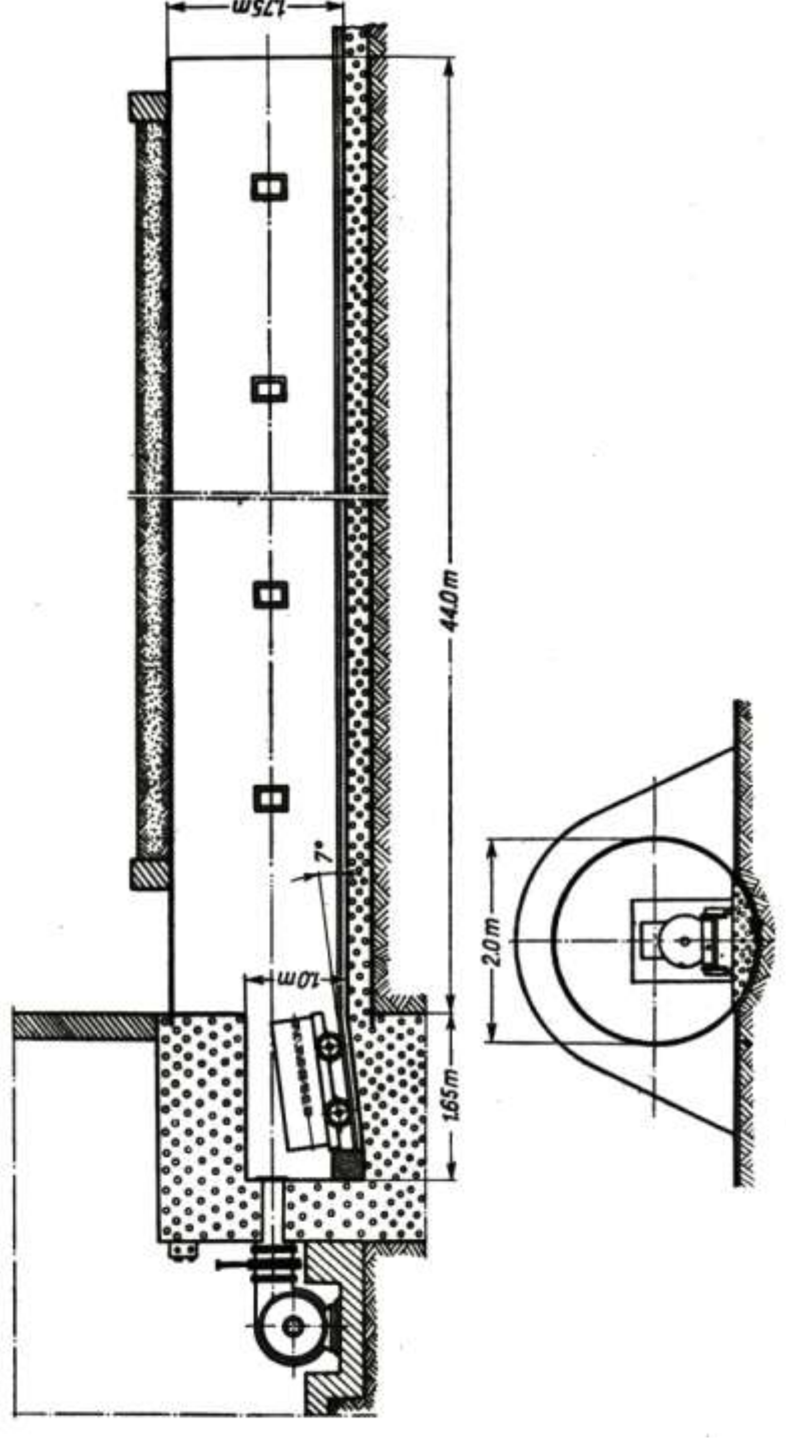
حيث تتوضع أنابيب التسخين . وفي داخل البهو ، وعلى مسافة 3.4م بدءاً من النهاية المغلقة يثبت حلقة والتي يرتبط بها (يثبت إليها) حاجز ورقي حيث شكل مقصورة بسعة 10م^3 .

وفي المقصورة يحضر مزيج من الميثان والهواء وف الشتاء المقصورة إلى درجة حرارة تتجاوز 0°م بواسطة البخار في أنابيب تسخين تقع تحت الأرضية.

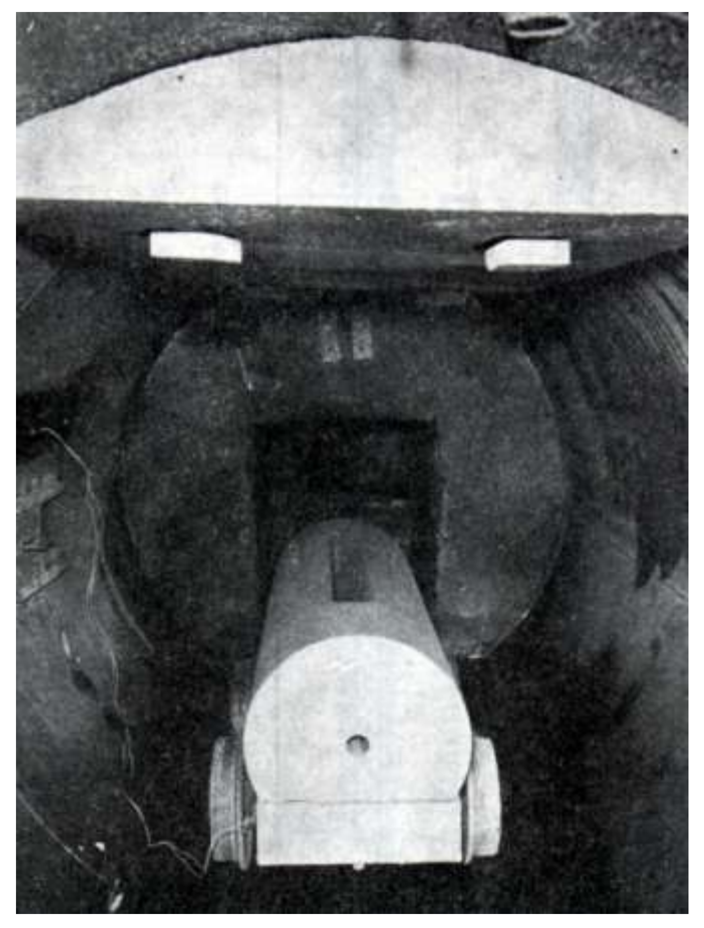
TABLE 108

Country	Locality	Dimensions of gallery		Capacity of gas chamber	Gas			Shothole in the mortar		Stemming	Diameter of charges
		length m	diameter m	m	type %	concentration %	temperature °C	length cm	diameter mm		mm
Belgium	Pâturages	20	1.6	10	firedamp	9	15–20	50	55	no stemming	30
Czechoslovakia	Ostrava	24	1.8/1.4 (elliptical)	10	firedamp	8–9		60	55		
France	Verneuil	12	2.0	15.7	firedamp	8–9	day temperature	22	38	stemming with a steel disk	
		12	2.0	22				34			
Great Britain	Buxton	15	1.5	10	natural gas	9±0.25			55	stemming or	37
								120		no stemming	
										no stemming	
Japan	Nagata	34	1.55	6.8	methane	9	20±10	120	55	no stemming	32
Germany	Derne	25	1.35	10	methane	8–9.5	28–30	60	55	no stemming	35
	Freiburg		1.8 (elliptical)								
Poland	Mikołów Institute of Mining Safety	44	2.0	10 or 20	methane	8–9.5		70 or 120	50	no stemming	33
U.S.A.	Bruceton	30.5	1.9	17.8	natural gas	8 and 4**	20–30	55	57	1 pound of dry clay or no stemming	32
U.S.S.R.	Makeyevka	a number of galleries	1.5–1.8	10–11	methane	8–10	−10 to +30	90*	55*	stemming of moist clay	31–32

* The use of a mortar is permissible until the capacity of the shothole increases less than 50% in comparison with the initial capacity.
** 4% used only in conjunction with added coal-dust on shelves and on the floor of the gallery.



الشكل 149



الشكل 150

وضمن جدران البهو المقابلة لهمود المراقبة ، هناك نوافذ مراقبة بفواصل بُعدية تبلغ 1 و2م على طول كامل طول البهو ومن خلال هذا النوافذ يُراقب طريقة ومنهج الإطلاق وبين النوافذ الأولى عند الطرف الخاص بالاشتعال ، هناك فجوة من أجل الإشعال وترتيبات أخرى من أجل قياس درجة الحرارة داخل البهو . بعد وذع الكابلات ، يثبت الحاجز الورقي في مكانه وتوصل الكابلات عبر وحدة دائرة قصيرة بعمود المراقبة .

توضع الحجر الخرساني الذي يغلق الطرف الخاص بالاشتعال في حجيرة تكون فيها موزعات الميثان موجودة وتوضع أجهزة التهوية في مكانها . وعلى مسافة 10 م من البهو ، يوضع عمود المراقبة في منتصف الطريق على طول

البهو الكامل والذي يمكن من خلاله إشعال الشحنات ومراقبة النتائج . وقد أجريت الاختبارات على يد Cybulski في عام 1950 وقد تمت بواسطة طلقات بقطر 32ملم موضوعة في هاون بقطر 50 ملم ، غير محشو .

عند اختبار المواد الانفجارية المسموح بها . بوجود غاز المناجم ، فإن 10 طلقات تزن كل واحدة منها 500 غ ، تشتعل بمفجر موضوع في مقدمة الشحنة (أي الذي يبدأ بشكل مباشر) . يبلغ محتوى الميثان في الهواء 8 – 9.5 % . ومع المواد الانفجارية المسموح بها الخاصة تكون المتطلبات والمستلزمات أكثر صرامة . يشتمل الاختبار على 1كغ من المادة الانفجارية والتي تُشعل بواسطة مفجر موضوع عند مؤخرة الطلقة (أي تبدأ بشكل عكسي) إن عدد الطلقات يجب ألا يكون أقل من 20 .

وعند اختبار أمان المواد الانفجارية العادية والمسموح بها (أي Metanits و Karbonits المسموح به) بوجود غبار الفحم فإن 10 طلقات تُشعل وكل واحدة منها تزن 500 غ والتي تبدأ بشكل مباشرة .

تتشكل غيمة من غبار الفحم بواسطة إشعال شحنات صغيرة (5 – 7 غ) من المادة الانفجارية المسموح بها في أكياس ذات غبار الفحم والمعلق في حجرة انفجار بهو الاختبار .

وهذا يخلق أفضل الشروط والظروف من أجل اشتعال غبار الفحم وهو لذلك أكثر الاختبارات قساوة وصرامة بالنسبة للمادة الانفجارية لذلك تشعل الطلقات في الأكياس بشكل آني وعفوي وذلك قبل حدوث اختبار الإطلاق بـ 0.5 ثانية . إن الطريقة الكلاسيكية التقليدية لاشتعال المواد الانفجارية في بهو الاختبار بحنة داخل الهاون لا تعطي صورة حقيقية عن أمان المواد الانفجارية نحو غبار الفحم وذلك لأن المواد الانفجارية المستخدمة عادة تفشل في إشعال غبار الفحم تحت تأثير مثل هذه الشروط والظروف . لذلك قد يستخدم أحياناً هاون الإطلاق (الشكل 138) كاختبار مساعد غير قانوني .

تختبر بعض المواد الانفجارية المسموح بها ضمن شروط أكثر قساوة وعنفاً .

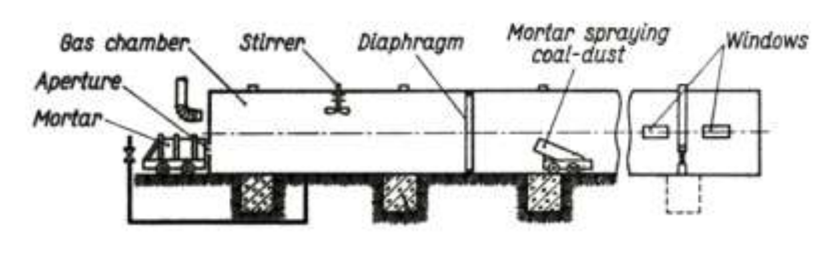
وكما ذكرنا سابقاً فإن 1 كغ من المادة الانفجارية المبتدئ بها بشكل عكسي تشتعل لتشكل غيمة من غبار الفحم . يجب ألا يكون عدد طلقات الاختبار أقل من 20 طلقة والأمان بوجود غبار الفحم كذلك يمكن اختباره بواسطة طريقة خاصة قام بها Cybulski والتي تتألف من إشعال طلقتين ، تزيد كل واحدة منهما 1كغ، وذلك بشكل آني ومتزامن من مدفعي الهاون المقابلين .

تبلغ المسافة بين مدفعي الهاون 1 م . يستحصل على غيمة من غبار الفحم وذلك كما ذكرنا أعلاه .

تبدأ الشحنات بشكل عكسي وعدد الطلقات يكون 20 طلقة يعتبر الاختبار صارماً وقاسياً بشكل استثنائي . تكرر وتعاد مثل هذه الاختبارات من حين لآخر من أجل أغراض خاصة بالمعاينة والفحص . بالإضافة إلى ذلك هناك أنواع اللهب التي تنتج عندما تشعل الشحنات الانفجارية في الهواء وهي تسجل بشكل فوتوغرافي كاختبار مساعد .

البهو الاختباري في الاتحاد السوفيتي :

في الاتحاد السوفيتي جرت الاختبارات من أجل تصنيف المواد الانفجارية المسموح بها للاستخدام في المناجم الخطرة وقد تمت هذه الاختبارات حسب المواصفات القياسية Gost 7145 – 54 تختبر كل كمية من المادة الانفجارية المصنعة بواسطة سحب العينات من 2 % من الصناديق .



الشكل 151

والبهو الاختباري موضح بيانياً في الشكل 151 . أما الجدار الذي يغلق البهو فإنه يزود بتجويف يبلغ قطره 300 – 400 ملم والذي يجلب إليه الهاون على سيارة شاحنة . إن اختبار المواد الانفجارية من أجل الاستخدام بوجود مزيج الميثان – الهواء يتم بواسطة اشتعال شحنة تزن 600 غ ومن أجل هذه المواد المستخدمة بوجود غبار الفحم تستخدم شحنة بوزن 700 غ . تتم ثلاثة اختبارات على كل كمية من المادة الانفجارية المعدّة من أجل الاستخدام في خليط الميثان – الهواء واختبارين على كل كمية معدّة من أجل الاستخدام بوجود غبار الفحم وفي واحد من هذه الاختبارات لا يكون هناك غبار الفحم في الهاون وفي آخر توضع كمية 100 غ من غبار الفحم في الماسورة ، ويكون معظم هذه الكمية بين الشحنة وفوهة الهاون .

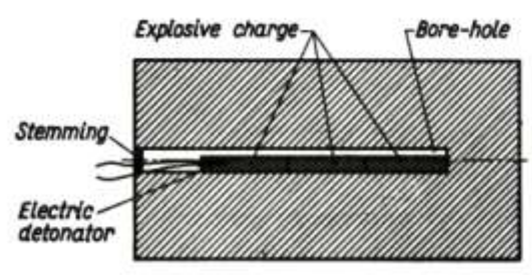
وكيلا يشتعل مزيج الميثان – الهواء أو غبار الفحم ، تكرر الاختبارات بشكل مثنى (مزدوج) على عينات مسحوبة من ضعفي عدد الصناديق . وإن أعطت الاختبارات ثانية نتائج غير مقنعة وغير مرضية حتى ولو كان لمادة واحدة (غبار أو غاز) فإن الكمية تطرح ويستغنى عنها .

وعلى الأقل لمرة واحدة ترسل مصانع الإنتاج عينات (ليست أقل من 60 كغ لكل عينة) من كل المواد الانفجارية المسموح بها والمصنعة هناك إلى Makeyevskii Scientific Institute of من أجل تفحص واختبار العينات Safety in Coal Mines Reasearch (MAKNI) تختبر عينات من المواد الانفجارية المسموح بها من أجل الاستخدام بوجود مزيج ميثان – هواء أو من غبار – الفحم من قبل MAKNII . كما تجري MAKNI اختبارات على مواد جديدة اختبارية أو كميات إنتاجية دليلية أو تجريبية وذلك بإشعال عشر طلقات من كل عجنة في الميثان الهواء وعشر طلقات من كل كمية في غبار – الفحم 5 بغبار الفحم و 5 بدون غبار الفحم (100 غ في مدفع هاون) تحضر الحشوة المستخدمة عند اختبار المواد الانفجارية بوجود الميثان حسب التالي :

يجفف الطين اللدن إلى حد محتوى الرطوبة والذي لا يقل عن 5 % وتصنع منه مادة الحشو بواسطة مزج أربعة أجزاء وزناً من الطين مع جزء واحد وزناً من الماء . يحرك المزيج بشكل حذر وذلك حتى يستحصل على عجينة متناسقة ومتماسكة . تضغط كمية 50 – 55 غ من الطين المحضر بهذا الشكل والحاوي على 20 – 25% من الماء على شكل كعكة بعرض 10 ملم وقطر 55 ملم وذلك لصنع وتحضير الحشوة (الشكل 152) .

طريقة الاختبار بوجود الميثان :

تفصل حجرة الانفجار ذات السعة 10 –11 م^3 بواسطة حاجز صامد للغاز ضمن البهو الاختباري . توضع طلقات المادة الانفجارية في الهاون طرفاً إلى طرف بحيث تصل الشحنة إلى أسفل الفجوة ، والطلقة الأخيرة التي تقابل فوهة الهاون توضع على مسافة لا تقل عن 5سم عن فوهة الهاون (الشكل 152) .



الشكل 152

يثبت المفجر الكهربائي من Fulminate - tetryl ذو الرقم (8) إلى الطلقة بجانب فوهة الهاون وتسد الفتحة بشكل محكم بحشوة من الطين اللدن . يُحر الهاون المحمّل عبر النافذة إلى داخل مقصورة التفجير الموجودة في البهو الاختباري . يقدم الغاز الطبيعي أو الميثان الصناعي والذي يحوي ليس أقل من 90 % من الميثان وليس أكثر من 8 – 10 % من الهيدروجين إلى داخل المقصورة . وقبل إشعال الطلقة يحرك مزيج الميثان الهواء بواسطة مروحة ويحدد محتوى الميثان بواسطة ماصة Sager أو محلل الغاز . يجب أن تكون درجة حرارة مزيج الهواء – الميثان في المقصورة بين – 10 و + 30 ° م .

طريقة الاختبار بوجود غبار الفحم :

إن الاختبار بوجود غبار الفحم يتم في بهو الاختبار بدون فاصل أو حاجز . والمخطط العام للطلقات الانفجارية والمفجر الكهربائي في الهاون هو نفسه المذكور أعلاه . إن غبار الفحم المستخدم من أجل الاختبارات يستحصل عليه إما بواسطة طحن الفحم من عروق Makeyerskii الموجودة في منجم Tchaikino-South والذي يحتوي على 29 – 35 % من المادة الطيارة ، وأقل من 9 % من الرماد وأقل من 2 % من الرطوبة أو فحم آخر له نفس التركيب , يجب طحن الفحم بحيث تكون البقايا والمخلفات على الغربال رقم 15 أقل من 10 % وأكثر من 50 % من الغبار يمر عبر الغربال رقم –16– يحقن غبار الفحم إلى داخل البهو الاختباري بواسطة مدفع رش بطول 500 – 700 ملم وبطول ماسورة يلغ 150 – 220 ملم والمحشو بـ 50 ± 5غ من المادة الانفجارية تحت الاختبار تزود الشحنة بالمفجر الكهربائي من Fulminate - tetryl ذو الرقم 8 في أنبوب ورقي أو نحاسي . ترش كمية 6 ± 0.1 كغ من غبار الفحم فوق الشحنة : ووضع مدفع الرش :

عند مسافة 11.5 م من أسفل البهو بقطر 1500 ملم .

عند مسافة 10.0 م من أسفل البهو بقطر 1600 ملم .

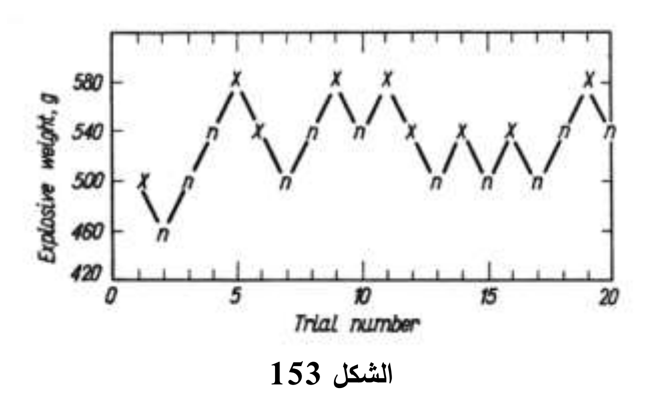
عند مسافة 8.0 م من أسفل البهو بقطر 1800 ملم .

وعند زاوية 20° بالنسبة للمحور الأفقي للبهو ، تتوضع الشحنة المادة الانفجارية المختبرة والتي تزن 700 غ في الهاون . ويتوضع المفجر الكهربائي من Fulminate - tetryl ذو الرقم 8 في أنبوب ورقي أو نحاسي في الطلقة الأولى . يستمر رش غبار الفحم لمدة 5 – 10 دقائق وذلك قبل أن يبتدئ بالشحنة المختبرة . وإن فشلت الشحنة بوزن 700 غ بإشعال غبار الفحم ضمن الشروط المذكورة أعلاه في ماسورة الهاون أو في حجرة الانفجار ، فإن الاختبار يعتبر فاشلاً بغض النظر إن اشتعل غبار الفحم أم لا .

"تطبيق الإحصائيات على اختبار البهو للمواد الانفجارية"

خلال الحرب العالمية الثانية طور كل من Dixon و Mood طريقة اختبارية خاصة من أجل اختبار حساسية المواد الانفجارية للارتطام . وقد أعطت الطريقة تقديراً وتخميناً إحصائياً للقيمة الوسطية وقد أصبحت تعرف باسم طريقة Bruceton up-and-down إن الميزة الأساسية لهذه الطريقة هي أنها تزيد من الحدقة التي يمكن بواسطتها تحديد القيمة الوسطية بشكل اقتصادي. تتطلب وتستلزم الطريقة اختبارات أقل مما تستلزمه الطرق الأخرى .

وقد استخدم من أجل اختبارات البهو الخاصة بانفجار الغبار على المواد الانفجارية المسموح بها في Buxton في S.M.R.E وذلك من قبل Gibson ، Grimshaw و Woodhead وهو الآن مقبول في الولايات المتحدة الأمريكية كإجراء قياسي من أجل تحديد حد الشحنة لمادة انفجارية آمنة . ويعطي الشكل 153 فكرة عامة عن الطريقة . وعادة فإن الشحنة (W_{50}) التي تعطي نسبة 50 % كاحتمال انفجار لغازات المناجم أو غبار الفحم تحدد بواسطة هذه الطريقة .



الشكل 153

" استقرار المواد الانفجارية التعدينية "

إن الاستقرار الكيماوي للمواد الانفجارية يعتمد على مكوناتها ، والمواد التي لا تحتوي نترو جليسيرين قد يخزن لفترات زمنية طويلة . تجب حماية وحفظ متفجرات

نترات الأمونيوم من الرطوبة وإن تم هذا فإنها قد تخزن لفترات تصل إلى 6 أشهر . وعملياً كل المواد الانفجارية الحاوية على نترو جليسيرين يجب أن تستخدم بسرعة نوعاً ما (ضمن فترة 1 – 3 أشهر) وذلك بالاعتماد على القوانين والتنظيمات السائدة بالقوة في بلد ما . ومن المهم تذكر أن نترات الأمونيوم يحتوي دوماً كمية معينة من حمض النتريك الحر والذي إن لم يعدل بواسطة إضافة مكونات مناسبة يكون له تأثير ضار ومؤذي على نترو جليسيرين ، مؤدياً بذلك إلى تفككه . وبعيداً عن الاستقرار الكيماوي ، فإن ثبات وانتظام الميزات الفيزيائية هو أمر هام فمثلاً ، تصبح طلقات متفجرات نترات الأمونيوم صلبة وقاسية ومن الصعب تفجيرها ومن المستحيل استخدامها وذلك بسبب عدم تقديم المفجرات إلى داخلها . إن متفجرات نترو جليسيرين التي لا تحتوي نترو جليسيرين أو مركبات النترو العطرية بنسبة كافية لخفض درجة التجمد ، قد تتجمد في درجات حرارة منخفضة ويُحتاج لأن يُذاب . قد يشتمل هذا على انفصال نترو جليسيرين ، وبهذا يُخلق ويتشكل خطر إضافي آخر .

المواد الانفجارية التعدينية المستخدمة في العديد من البلاد :

في القوائم التالية ، نذكر أسماء البلاد التي استخدمت فيها متفجرات التعدين في فترة ما بين الحربين وبعدهما وهذه القوائم مصنفة حسب الترتيب الهجائي :

1 – بجيكا , 2– تشيكوسلوفاكية , 3 – فرنسا , 4– ألمانيا , 5 – بريطانيا, 6 – هنغاريا , 7 – اليابان , 8 – بولندا , 9 – الولايات المتحدة الأمريكية , 10 – الاتحاد السوفيتي .

في بلجيكا :

كان للمتفجرات التعدينية الأولى في بلجيكا التركيب المعطى في الجدول 109

TABLE 109

BELGIAN MINING EXPLOSIVES

Ingredients	R II Centralite	B bis Sabulite	V bis Flamivore	Antigrisou Yonckite
Ammonium nitrate	62	51	59	42
Sodium nitrate	–	–	–	10
Ammonium perchlorate	–	–	–	12
Potassium perchlorate	–	10	–	–
TNT	14	15	–	14
DNT	–	–	1	–
Nitroglycerine	–	–	11	–
Nitrocellulose	–	–	0.05	–
Cellulose	–	–	4.85	–
Naphthalene	–	–	2	–
Carbon black	–	–	0.1	–
Sodium chloride	18	24	22	22
Sodium oxalate	6	–	–	–

تصنف اليوم المواد الانفجارية إلى أربعة أصناف وذلك حسب تصنيف :

Association de Fabricants Belges d ' Explosifs et le centre de Researches Scientifiques et Techniques Pour L ' Industrie des Produits Explosifs .

TABLE 110

TYPE II BELGIAN EXPLOSIVES

Ingredients	Explosives		
	C. A. Fractorite	B Ruptol	003 Sabulite
Nitroglycerine	10	10	–
Ammonium nitrate	77	74.5	80
DNT	–	4	–
TNT	10	–	14.2
Sodium chloride	–	5	–
Calcium silicide	–	–	4
Kieselguhr	1.5	–	–
Woodmeal	–	6.5	1.8
Cellulose	1.0	–	–
Metal soap	0.5	–	–
Density	1.1	1.04	1.1
Diameter (mm) (of explosive core and with sheath)	26/36	23/36	23/37
Date of approval	1958	1957	1957

النموذج الأول : الديناميت ومتفجرات الصخور . إن المكون الأساسي للأخير هو نترات الأمونيوم ، نترو جليسيرين و TNT . يبلغ معدل الانفجار عند كثافة 1.1 حوالي 3800 م / ثانية ، وتبلغ مسافة الانتقال 6 سم .

النموذج الثاني : المتفجرات التي عندما تشتعل الشحنة ذات الوزن 1400 غ في هاون فولاذي في البهو الاختباري ، تفشل في إشعال نسبة 9 % من مزيج الهواء – الميثان أو غبار الفحم .

تستخدم المتفجرات ذات الغلاف الخامل في أعمال الصخور . ويبلغ معدلها التفجيري حوال 3300 م / ثا (قطر الشحنة يبلغ 30 ملم) عند كثافة 1.1 ، أما مسافتهم الانتقالية فإنها تبلغ 6 سم .

النموذج الثالث : هي متفجرات (Securite - Grisou Poussieres) S.G.P . تستخدم المتفجرات بشكل استثنائي بغلاف خامل ويجب ألا تشعل الميثان أو غبار الفحم في الاختبارين التاليين :

1 – طلقة بوزن 1000 غ ، والتي تبتدئ بشكل عكسي ، والذي يشتعل في الهاون بدون حشو (دك) .

2 – طلقة بوزن 1400 غ في هاون إطلاق زاوي والذي يشتعل عند الزاوية 90 ° .

يبلغ المعدل التفجيري عند الكثافة 1.1 وبقطر 30 ملم حوالي 3000 م / ثا أما مسافتهم الانتقالية فهي 8 سم .

النموذج الرابع : المتفجرات ذات الأمان الزائد والتي هي قيد الاستخدام . إن المتفجرات في هذه المجموعة تخضع لاختبار صارم . وفي البهو الاختباري يجب ألا تشعل طلقة بوزن 2200 – 2400 الميثان أو غبار الفحم . إن خلطات من هذا النوع يشار إليها ، من بين الخلطات الأخرى بواسطة خلطات Bicarbite والتي لا تعتبر خلطات انفجارية بكل معنى الكلمة ولكنها تستخدم في الطلقات مع طلقات ذات مواد انفجارية حقيقية وذلك لزيادة أمانها .

TABLE 111

TYPE III S.G.P. BELGIAN EXPLOSIVES

Ingredients	Explosives						
	Cooppalite	Flammivore	Nitro-boncellite	V Nitrocooppalite	Matagnite	Sabulite	B Securite
Nitroglycerine and nitroglycol	35	10	10	10	10	—	35
Nitrocellulose	1.5	—	—	—	—	—	1.5
Ammonium nitrate	21.5	58	60	60	60	58.5	23.5
Potassium perchlorate	—	—	—	—	—	5	—
Trinitronaphthalene	—	—	—	—	—	1	—
TNT	—	—	—	—	—	14	—
Sodium chloride	42	25	23	23	23	20	40
Woodmeal	—	7	7	7	7	1.5	—
Density	1.5	1.0	1.05	1.0	1.0	1.15	1.4
Diameter (mm) (of explosive core and with sheath)	30	26/36 29/40	26/36	26/36	26/36	26/36	23/36
Date of approval	1955	1955	1953	1958	1955	1957	1955

إن المسحوق الأسود الشائع أو المحسن (Poudre H) يستخدم كذلك في بلجيكا في المناجم ذات حفرة التعدن المكشوفة . تحتوي الأخيرة على كمية محددة من نترات الأمونيوم ويستخدم فقط في المناجم وذلك عندما تستخدم شحنات كبيرة من المواد الانفجارية . كما أنه يبدأ بشكل استثنائي بواسطة تفجير حمولة التفجير . أما عن تركيب المتفجرات البلجيكية الحديثة فهي مذكورة أدناه إن النموذج (I) والذي يشمل متفجرات نترات الأمونيوم والذي يشار إليه باسم Ruptol يتألف من :

نترات الأمونيوم 73 % . نترو جليسيرين 10 % . DNT 5.5 % .

السيليلوز 5.5 % . نشارة الخشب 4.0 % . الألمنيوم 2.0 % .

والطلقات تكون بقطر 22 ، 25 و30 ملم .

TABLE 112

TYPE IV BELGIAN EXPLOSIVES

Ingredients	Explosives			
	Arionite	Ch. 41 Char-brite	VIII Nitro-cooppalite	Bicarbite
Nitroglycerine	9.9	10	10.11	14.9
Nitrocellulose	0.1	–	0.09	0.1
Sodium nitrate	55.6	54.5	55.5	–
Ammonium chloride	34.4	34	34.3	–
Sodium hydrogen carbonate	–	–	–	85
Kieselguhr	1.5	–	–	–
Cellulose	1	–	–	–
Metal soap	–	0.5	–	–
Density	1.13	1.1	1.0	1.44
Date of approval	–	1957	1957	–

تشيكوسلوفاكيا :

إن المتفجرات المستخدمة في تشيكوسلوفاكيا في فترة ما بين الحربين كانت مشابهة للمتفجرات المستخدمة في العديد من بلدان أوربا الوسطى .

وقد استخدم ديناميت متفجرات الصخور وDonarits بنفس تركيب Donarit الألماني (إلا أن الاختلاف بين الـ Donarits الألماني والتشيكوسلوفاكي , كان

أن الأول يحتوي على نسبة 6 % من نترو جليسيرين و12–16 % من نترو جليكول) .

وكمثال عن المتفجرات الآمنة يمكننا أن نذكر Metanits في الجدول 113 .

TABLE 113

CZECHOSLOVAKIAN PERMITTED EXPLOSIVES

Ingredients	Metanit A	Metanit N
Nitroglycerine	–	24–26
Nitrocellulose	–	0.6–1.0
Aromatic nitro compounds	6	–
Ammonium nitrate	71.5	23–27
Sodium chloride	20.5	42.8–49
Woodmeal	2	–
Calcium nitrate, 50% solution	–	2.5–3.5
Palatinol A	–	0.1–0.5
Density	0.98	1.65
Power (lead block test, cm^3)	240	168
Transmission (cm)	4	2
Rate of detonation (m/sec)	3850	5000

أما اليوم فإنه تستخدم متفجرات الصخور ومتفجرات الفحم بالتركيب المذكور أدناه (الجدول 114) . بالإضافة إلى ذلك فقد استخدم $Gelatine\text{-}Donarit_1$ كمتفجرات صخور كما يستخدم TNT في العمل بالفحم ذو الحفرة التعدينية المكشوفة , ويستخدم المسحوق الأسود حيث تكون درجات الحرارة منخفضة والانفجار البطيء كتلاً كبيرة مطلوباً ولازماً .

وهناك إضافة لاحقة أضيفت مؤخراً إلى قامة متفجرات الصخور التشيكوسلوفاكية وهي تتضمن Geldonarit المؤلف من :

نترو جليسرول 22.0 % .

نترو سيليلوز 0.8 % .

سيكلونايت 15.0 % .

صباغ 0.3 % .

وميزاته هي :

الكثافة	1.52
توازن الأكسجين	+6.8 % .
تمدد الكتلة الرصاصية	370 – 390 سم^3 .
انتقال التفجر	15 – 20 سم .
معدل التفجر	6350 م / ثا .
حرارة التفجر	960 كالوري / كغ .

TABLE 114

Ingredients	Rock explosives			Coal explosives	
	Gelatine	Dynamon I	Astralit I	Plastic* Metanit N	Bikarbit *
Nitroglycerine and nitroglycol	22	–	3	25	12.5
Nitrocellulose	0.8	–	–	0.8	–
Nitro compounds	–	14.1	12	–	–
Ammonium nitrate	61.9	82.9	82	25	–
Calcium nitrate, 50% aqueous solution	–	–	–	3	–
Sodium chloride	–	–	–	45.9	47
Sodium hydrogen carbonate	–	–	–	–	40.5
Woodmeal	–	2.75	2.5	–	–
Dyes	0.3	0.25	0.5	–	–
Diethylphthalate	–	–	–	0.3	–
Density	1.52	0.96–0.97	1.04	1.4	1.3
Oxygen balance (%)		+1.1	+3 to +5.5	+5.4	+0.4
Power (lead block test, cm^3)	370–390	320–355	270–280	150–170	20–25
Transmission (cm)	15–20	5	5	2–6	2–3
Rate of detonation (m/sec)	6200–6500	3900–4200	3800–4800	3200–3800	2350
Heat of detonation (kcal/kg)		902	800	902	107

* Bikarbit is often used as an active sheath. The cartidges are composed of 52% Metanit and 48% Bikarbit.

فرنسا

لا تختلف المتفجرات التعدينية الأكثر حداثة في فرنسا (الجدول 115) من حيث المبدأ عن تلك المتفجرات سابقاً , وقد كان هناك تعديلات في المتفجرات الخاصة بعمل المناجم والتي استبدلت فيها نسبة 5 % من نترات البوتاسيوم . وقد دعيت باسم متفجرات ملح البوتاس (Salpetre) .

TABLE 115

Ingredients	Explosifs couche (for coal work)		Explosifs roche (for rock work only)	
	Grisou-naphthalite couche	Grisou-dynamite couche	Grisou-naphthalite roche	Grisou-dynamite roche
Ammonium nitrate	95	87.5	91.5	70
Nitroglycerine	—	12	—	29
Nitrocellulose	—	0.5	—	1
TNT	5	—	—	—
Dinitronaphthalene	—	—	8.5	—
Charge limit	500	500	1000	1000

وبعيداً عن المتفجرات من هذا النوع ، هناك متفجرات مشابهة لتلك المستخدمة عادة في بلدان أخرى أي المتفجرات المسموح بها والحاوية على كلور الصوديوم وقد بدأ استخدامها مؤخراً في فرنسا .

وقد أصبح هناك اهتماماً متزايداً في كلور الأمونيوم مع نترات الصوديوم كمكونات لمتفجرات التعدين في فرنسا .

وأخيراً فقد جرت محاولات عديدة لاستخدام مثل هذه المكونات كـ Penthrite و Cyclonite تصنف متفجرات التعدين الأكثر حداثة والمستخدمة في فرنسا إلى أربعة مجموعات وذلك بالنظر لأمانها في الاستخدام :

I – المتفجرات المحسنة : الخاصة بعمل مناجم الفحم (explosifs couche ameliores) . وقد تستخدم بمفجرات مؤقتة بحيث لا يكون الإعاقة بين الطلقة الأولى والطلقة الأخيرة أقل من 5 ثواني .

في الأماكن الخطرة بشكل خاص ، يجب استخدام المفجرات ذات الإعاقة القصيرة . والحد الأدنى للشحنة الابتدائية يبلغ 1500غ في متفجرات الفحم و 2000 غ في متفجرات الصخور .

II – المتفجرات الخاصة بعمل مناجم الفحم " explosife couche " . وقد تستخدم هذه المتفجرات فقط بمفجرات آنية (فورية) . والحد الأدنى للشحنة الابتدائية يبلغ 500 غ في متفجرات الفحم و 1000 غ في متفجرات الصخور .

TABLE 116

GROUP I. FRENCH EXPLOSIFS COUCHE AMELIORÉS

Ingredients	Dynamites			N Type	
	Grisou-dynamite chlorurée n°15	Noburex	Explosifs grisou chlorurés n°16	N n°64	N n°65
Nitroglycerine	20	20	12.3	–	–
DNT	–	–	0.7	–	–
Dinitronaphthalene	–	–	–	1.5	–
Penthrite	–	–	–	20	12
Ammonium nitrate	20	29	33	20	35.5
Sodium chloride	58	44	49	58.5	47
Woodmeal	2	–	–	–	3.5
Urea-resin foam	–	7	–	–	2
Peat	–	–	5	–	–
Properties					
Density	1.3	0.8	1.0	1.3	1.25
Power* (lead block test, picric acid = 100)	41	55	50	42	55
Transmission (cm)	10–50	6–12	5–10	4–8	3–7
Rate of detonation (m/sec)	2300	2000	2100	3000	3300
Date of approval	1949	1952	1954	1949	1950

* CUP = Coefficient d'utilisation pratique.

III – متفجرات خاصة بالصخور (explosife roche) .

IV – المتفجرات المسموح بها فقط في الأماكن التي لا يكون فيها عامل الأمان هاماً (explosifs a l ' usage restraint) وبالنظر لتركيب هذه المواد فإنها تقسم إلى :

الديناميت الذي يكون فيه نترو جليسيرين هو المكون الأساسي .

المتفجرات من نموذج N التي يكنون فيها نترات الأمونيوم هو المكون الأساسي .

والأكثر استخداماً من بين هذه المتفجرات هو :

Grisou – dynamite – chloruree - n °15 .

والأكثر شيوعاً واستخداماً بكثافة من بين هذه المتفجرات هي :

grisou-dynamite chloruree n ° 1 And N n ° 7 .

TABLE 117

GROUP II. FRENCH EXPLOSIFS COUCHE

Ingredients	Dynamites			N Type
	Grisou-dynamite chlorurée n°1	Grisou-dynamite chlorurée n°a	Minuret	N n°7
Nitroglycerine	20.5	20.5	20	–
DNT	–	–	–	7
Ammonium nitrate	55.5	–	17	76
Ammonium nitrate of low density	–	55.5	–	–
Sodium nitrate	–	–	34	–
Sodium chloride	21.5	21.5	–	15
Ammonium chloride	–	–	22	–
Woodmeal	2.5	2.5	–	2
Urea-resin foam	–	–	7	–
Properties				
Density	1.25	0.90	0.85	1.0
Power (picric acid = 100)	77	77	74	87
Transmission (cm)	10–40	6–20	5–15	2–6
Rate of detonation (m/sec)	3300	2500	2300	3700
Date of approval	1933	1954	1952	1933

TABLE 118

GROUP III. FRENCH EXPLOSIFS ROCHE

Ingredients	Dynamite	N type
	Grisou-dynamite roche à la cellulose ou cellamite	N n°1b grisou-naphthalite roche
Nitroglycerine	30	–
Dinitronaphthalene	–	8.5
Ammonium nitrate	67.5	91.5
Woodmeal	2.5	–
Properties		
Density	1.2	1.0
Power (picric acid = 100)	111	103
Transmission (cm)	10–30	2–6

Grisou-dynamite roche is in relatively wide use for blasting rocks.

TABLE 119

GROUP IV. FRENCH EXPLOSIFS À L'USAGE RESTREINT

Ingredients	Dynamites			N types				
	Dynamite gomme A	Dynamite gomme B Am	Nitro-baronite	N n°31	N n°30	N n°21	N n°0	N n°C
Nitroglycerine	92	60	22.75	–	–	–	–	–
Nitrocellulose	8	3	3	–	–	–	–	–
DNT	–	–	3	–	–	–	–	–
TNT	–	–	–	9.8	10.6	19.7	21.3	–
Dinitronaphthalene	–	–	–	–	–	–	–	12.6
Penthrite	–	–	–	2.5	–	4.9	–	–
Ammonium nitrate	–	31	69	78.5	80.2	75.4	78.7	87.4
Woodmeal	–	6	1.25	–	–	–	–	–
Aluminium	–	–	3	–	–	–	–	–
Bran	–	–	2	9.2	9.2	–	–	–
Properties								
Density	1.60	1.55	1.35	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0
Power (picric acid = 100)	155	145	125	138	132	123	120	111
Transmission (cm)	1–15	5–15	5–15	8–12	6–10	8–12	6–10	3–6
Rate of detonation (m/sec)	2000* 7800	2000* 7500	4200	4200	4000	5100	4200	4200

* Depending on the strength of the detonators.

يستخدم بشكل واسع نسبياً من أجل قذف الصخور . كما أن الديناميت gomme B Am يستخدم كثيراً . بينما المتفجرات n° 31 ، 30 ، 21 و 0 فإنها نادراً ما تستخدم في مناجم الفحم .

في ألمانيا

تقسم عادة متفجرات التعدين الألمانية إلى متفجرات صخور ومتفجرات فحم ويُضاف المقطع "wetter" إلى أسمائها إن كانت آمنة اتجاه غازات المناجم (Schlagen des wetter) أو " Schlag Wetter " .

والمتفجرات التالية أسمائها تستخدم من أجل الصخور :

1 – نموذج المسحوق الأسود .

2 – الديناميت .

3 – نموذج نترات الأمونيوم .

4 – نموذج بيركلورات .

5 – نموذج الكلوريت .

TABLE 120

GERMAN EXPLOSIVES OF THE BLACKPOWDER TYPE

Name	Composition, %							
	Potassium nitrate	Sodium nitrate	Charcoal	Brown charcoal	Pitch	Sulphur	Cellulose	Carbon black
Sprengpulver 1	73–77	–	10–15	–	–	8–15	–	–
Sprengpulver 5	70–73	–	5–7	–	–	17–19	5–7	–
Sprengsalpeter 1	0–25	40–75	10–16	–	–	9–15	–	–
Sprengsalpeter 2	0–5	65–75	–	10–16	–	9–15	–	–
Sprengsalpeter 3	0–5	66–76	0–10	–	15–19	9–11	–	–
Sprengsalpeter 4	0–40 and 0–3 $FeSO_4$	25–70	–	–	–	8–12	10–15	8
Sprengsalpeter 5	0–40	30–75	5–7	–	–	17–19	5–7	–

وخلال السنوات الأولى بعد فترة الحرب العالمية الأولى سمح لهذه المتفجرات أن تستخدم في مجال المناجم وذلك إن لم يكن ميثان أو غبار الفحم الخطر في المنجم . وفي الحال ، اقتصر استخدامها على مجال الصخور أو في المناجم ذات الحفرة التعدينية المكشوفة ، إن المتفجرات من نموذج المسحوق الأسود (الجدول 120) قد استخدمت في ألمانيا حتى في المناجم التي يكون فيها غبار الفحم الخطر والذي أدى إلى كوارث عظيمة في منجم Heintiz في عام 1923 .

ومن حينها اقتصر استخدام المتفجرات على العمل في مجال الصخور فقط . ولم يسمح لبعض من هذه المتفجرات الخطرة مثل : Ammonite 5 (مع الألمنيوم) أن تستخدم في مجال العمل بالصخور في مناجم الفحم ولكن فقط في مقالع الحجارة . إن أهم النماذج الهامة لمتفجرات الصخور الألمانية ملخصة في الجداول 120 و 121 . وخلال الحرب العالمية الثانية استخدم Gelatine - $Donarite_1$ ، كما كان الديناميت 1 والأمونيت 1 .

إن تركيب $Gelatine - Donarite_1$ كان :

نترو غليكول	22% .
نترو سيليلوز	0.8% .
TNT	5% .
DNT	6% .
نترات الأمونيوم	55% .
نترات الصوديوم	10% .
نشارة الخشب	1% .
رماد البيريت	0.2% .

إن التوازن الأكسجيني لهذه المادة الانفجارية يبلغ +3.7% ، وكثافته تبلغ 1.53 . أما ميزاته الانفجارية فهي :

حرارة الانفجار	1030 كيلو كالوري / كغ .
معدل التفجر	6150 م / ثا .
تمدد الكتلة الرصاصية	380 سم^3 .
الانتقال	10 سم .

إن متفجرات الفحم التي تكون آمنة اتجاه الميثان وغبار الفحم تصنف في ثلاثة مجموعات :

1 – نترات الأمونيوم .

2 – شبه الجلاتيني .

3 – الجلاتيني .

إن المتفجرات شبه الجلاتينية والجلاتينية هي عبارة عن الديناميت ، والتي تم تبنيها من أجل الأعمال الخاصة بالفحم وجود الميثان وغبار الفحم وذلك بسبب المحتويات العالية نسبياً لأملاح التبريد وبشكل أساسي كلورات البوتاسيوم أو الصوديوم (وأحياناً على شكل محلول مائي من نترات الكالسيوم) .

TABLE 121

GERMAN DYNAMITES AND AMMONIUM NITRATE, PERCHLORATE AND CHLORATE EXPLOSIVES

Name	Ammonium nitrate	Sodium nitrate	Potassium perchlorate	Nitroglycerine and nitroglycol	Nitro-cellulose	Aromatic nitro compounds	Wood-meal	Various
Dynamite 1	–	25–29	–	61–63	1.5–4	–	6–9	0–2
Dynamite 2	–	25–30	–	59–61	4.5–9	0–4	3–8	–
Dynamite 3	–	44–54	–	34–39	1–6	6–10	1–6	–
Dynamite 5	–	50–74	–	16–20	0.5–2	2–12	1–6	0–12 (sodium chloride)
Ammonite 1 (Donarit 1)	67–85	Potassium nitrate 0–10	–	3–4	–	10–18	1–6	–
Ammonite 2	67–87	0–10	–	–	0–4	12–20	1–6	–
Ammonite 4	70–77	–	5–10	–	–	10–16	1–4	–
Ammonite 5 (not permitted in coal mines)	68–84	0–5	0–5	–	–	5–15	0–4	2–12 (aluminium)
Ammonite 6	82–88	–	–	3–4	–	3–8	1–6	–
		Potassium nitrate						
Perchloratit 2	0–10	0–10	52–75	–	0–4	20–30	1–8	–
Perchloratit 3	35–45	–	30–40	–	–	15–20	3–8	–
	Potassium or sodium chlorate							
Chloratit 2	50–85	–	0–20	–	–	10–20	1–5	3–5 (hydrocarbons, fats or oils)
Chloratit 3 (similar to Miedziankit)	88–91	–	–	–	–	–	0–3	8–12 (liquid hydrocarbons with a minimum ignition temperature of 30°C)

TABLE 122

GERMAN COAL EXPLOSIVES

Name	Composition, %									Explosive properties						
	Ammonium nitrate	TNT	DNT	Nitroglycerine	Nitroglycol	Nitrocellulose	Woodmeal	Sodium or potassium chloride	Calcium nitrate, 50% solution	Oxygen balance %	Heat of explosion kcal/kg	Density	Rate of detonation m/sec	Lead block expansion cm³	Transmission cm	Charge limit
Ammonium nitrate																
Wetter Detonit A (1936)	72	2	–	6	–	–	2	18	–	+10.4	516	1.06	3000	220	8	600
Wetter Detonit B	72	–	2	4	–	–	3	potassium chloride 19	–							800
Wetter Westfalit A	80.5	0.5	0.5	4	–	–	1.5	sodium chloride 13	–							
Semi-gelatinous																
Wetter Baldurit A	50	–	2	–	12 with nitrocellulose		2+ coal-dust 0.5	sodium chloride 33.5	–							
Gelatinous																
Wetter Nobelit A	32	–	2	–	25.4	0.6	1	36.5	2.5	+4.1	640	1.66	5750	205	6	700
Wetter Nobelit B	26.5	–	–	–	29.2	0.8	0.5	40	3	+6.2	570	1.69	5650	185		700
Wetter Wasagit A	30.5	–	–	–	27.8	0.7	0.3+ agar-agar 0.7	39.5+ talc 0.5	–							
Wetter Wasagit B	29.5	–	–	–	30	1	agar-agar 0.5	39	–							
Wetter Arit	29.0	2	–	29		1	–	39	–	3.9	657	1.44	5200	190	6	

وبسبب الحساسية المنخفضة لتفجر متفجرات نترات الأمونيوم فإن متفجرات الخاصة بالفحم وبوجود كلورات المعادن القلوية ، بنسبة 4 % على الأقل من نترو

جليسيرين تضاف إلى هذه المتفجرات . وخلال الحرب العالمية الأولى ، عندما كان هناك حاجة ونقص في نترو جليسيرين ، فإنه كان أحياناً يستبدل على اقتراح من قبل Kast بمزيج (5 – 10 %) من كلورات البوتاسيوم كعامل مثير للحساسية .

إن تركيب وخواص متفجرات الفحم الألمانية مبينة في الجدول 122 .

وكما هو معروف ، فإن المتفجرات الجلاتينية من نموذج Nobelite تكون آمنة بوجود الميثان كما تحتوي على كمية صغيرة من محلول نترات الكالسيوم . تضاف نترات الكالسيوم إلى Nobelites لخفض درجة حرارة لهب الانفجار . وبعد الحرب العالمية الأولى ، أضيفت كميات صغيرة من نترات الكالسيوم على شكل محلول مائي مركز إلى مسحوق نترو جليسيرين المسحوق (من الفائض الناتج عن فترة ما بعد الحرب) واستخدمت كمتفجرات صخور .

وقد كان هذا الإجراء لتكثيف تشكل الغبار (التغبير) مثلاً يصبح لنترو جليسيرين بوليفر (1) التركيب التالي :

94 – 96 % من مسحوق نترو جليسيرين المطحون والمسحوق .

4 – 6 % من 50 % من محلول نترات الكالسيوم .

وفيما بعد مُنح Schwanke براءة اختراع اقترح فيها تشرّب وإشباع نشارة الخشب بمحلول من نترات الكالسيوم . يجفف المزيج في درجات حرارة من 90 إلى 130°م ويضغط إلى أنابيب (مشابهاً بذلك أنابيب المسحوق القذفي الأسود) .

وحسب Chemisch Technische Reichsantalt ، فإن مزيجاً مجففاً بشكل جيد (64 ساعة في الدرجة 120 °م) له التركيب التالي :

نترات الكالسيوم 57 % . نشارة الخشب 42 % . رماد البيريت 1 % .

يعطي انفجاراً في الكتلة الرصاصية يقدر بـ 165 – 175 سم^3 وذلك عندما تستخدم شحنة بوزن 29 – 30 غ ، كما أن شحنة بوزن 46 – 47 غ من

مسحوق القذيفي الأسود يعطي تمدداً في الكتلة الرصاصية يقدر بـ 145 – 160 سم^3 .

إن مساوئ الخلطات الحاوية على نترات الكالسيوم تكمن في الاسترطابية العالية ، على الرغم من أن استرطابية نترات الكالسيوم تكون أدنى من استرطابية نترات الأمونيوم .

وبالتالي فإن متفجرات أكثر حداثة وحاوية على نترات الكالسيوم تحتوي كذلك على نترات الأمونيوم مثل هذه الخلطات تشتمل على $Calicinate_1$ وهو مادة انفجارية آمنة اتجاه الميثان وبالتركيب التالي :

35.5 % من نترات الأمونيوم .

38 % من نترات الكالسيوم .

7.2 % من TNT .

4.8 % من DNT .

6 % من نترو جليسيرين .

8 % من نشارة الخشب .

0.5 % من رماد البيريت أو الصباغ القاتم أو الصبغ .

إن أحدث قائمة خاصة بالمتفجرات الألمانية للصخور معطاة في الجدول 123 .

كما أن كل من Dekamon و Ammonex (نترات الأمونيوم بنسبة 5 – 6 % من زيت الديزل) قيد الاستخدام في ألمانيا . وفي الوقت الحالي ، تقسم المتفجرات المسموح بها في ألمانيا إلى 3 فئات وذلك بالنظر لأمانه بوجود الميثان أو غبار الفحم :

TABLE 123

Name	Nitroglycerine and nitroglycol with collodion cotton	Am-monium nitrate	Sodium nitrate	Aromatic nitro compounds	Wood-meal	Dye
Dynamit 1 (GFR)	65	–	27	–	8	–
Gelamon 1 (GDR)	32–35	40–45	12–15	4–6	3–6	0–2
Gelamon 2 (GDR)	27–30	47–52	10–13	7–10	2–5	0–1
Ammon Gellit 2 (GFR)	25–29	57–62	–	8–12	1–2	0–2
Ammon Gellit 3 (GFR)	18–23	61–67	10–15	–	1–2	0–1
Gelatine-Donarit (GDR)	20–22	55–57	10–15	9–12	0.5–2	0–0.5
Donarit 1 (GFR and GDR)	4–6	78–81	–	12–16	2–4	0.3–0.5
Donarit 2 (GFR and GDR)	4–6	80–82	–	3–5	8–10	0–0.5

إن الفئـة (1) التـي تشـتمل علـى المتفجـرات الآمنـة (غيـر المغلفـة) يجـب أن تلبي حاجات ومستلزمات الأمان القديمة (التقليدية) .

بحيث لا يسبب كمية 600 غ غير محشوة في فوهة حشوة النسف ذات القطر 55 ملم وعمق 600 ملم فـي هاون فولاذي ، اشـتعال 9 % من مزيج الميثـان – الهواء على شكل خمسة طلقات متتابعة يجب أن تحقق الفئة الثنية من متفجرات الأمان الشروط الجديدة وذلك عندما تختبر في هاون angle - shot ، بحيث تتفجر كمية 350 غ من المادة الانفجارية في هذا الهاون على مسافة 65 سم من الجدار وبزاويـة 40 ° والتـي يجـب ألا تشـعل نسـبة 9 % مـن مـزيج الميثـان – الهواء . تزداد الشحنة بواسطة زيادة تقدر . 25 غ . وحد الشحنة يجب ألا يعطي اشتعالاً في أي من الطلقات الخمسة التالية . كما أن الفئة الثالثة التي تتضمن متفجرات آمنـة يجب أن تكـون آمنـة فـي نسبة 9 % من مزيج الميثـان – الهـواء وذلك عندما تشتعل بعدد أعظمي من الطلقات التي يمكن وضعها في نسق في أخـدود بطـول 2 م فـي هـاون ذو angle-shot تبـدأ التجربـة بشـحنة ذات وزن

1800غ وتزداد بزيادة قدرها 200 غ . ويتحدد حد الشحنة ، ويجب ألا يعط هذا أي اشتعالاً في خمسة طلقات متتالية .

TABLE 124

Ingredients	Wetter-Astralit (used as an active sheath)	Wetter-Carbonit B
Nitroglycerine and nitroglycol	10	8.7 (with nitrocellulose)
Ammonium chloride	–	31.0
Potassium nitrate with tetryl	–	59.0
"Guar-meal"	–	0.95
Metal-soap	–	0.05
Aluminium hydroxide	–	0.3
Sodium chloride	65	–
Sodium hydrogen carbonate	25	–
Properties		
Oxygen balance (%)	0	No data available
Density	1.45	
Lead block expansion (cm^3)	22	
Rate of detonation (m/sec)	1750	
Transmision (cm)	15	
Heat of detonation (kcal/kg)	106	

ومن وجهة نظر التركيب فإن المتفجرات الألمانية الآمنة تصنف كالسابق في ثلاثة مجموعات :

1 – خلطات نترات الأمونيوم مع حد أدنى من 4 % من نترو جليسيرين وأملاح التبريد .

2 – الخلطات شبه الجلاتينية ، مع 12 % من نترو جليكول أو نترو جليسيرين ونترو جليكول ونترو السيليلوز .

3 – الخلطات الجلاتينية : مع 25 – 30 % من نترو جليكول ونترو جليسيرين ونترو جليكول ونترو السيليلوز . وهذه الخلطات لا تختلف بشكل جوهري عن الخلطات المعطاة في الجدول 122 .

وهناك خلطات تجديدية إبداعية هامة , وتراكيب هذه الخلطات معطى في الجدول (124) .

بريطانيا

تظهر في الجدول 125 عدداً من المتفجرات الآمنة بوجود الميثان وغبار الفحم (المتفجرات المسموح بها) والتي استخدمت في بريطانيا بعد الحرب العالمية الأولى .

وبالنسبة لـ Cybulski فإن المادة الانفجارية Polar Viking ذات الكثافة 1.01 لها المعدلات التفجيرية التالية وذلك بالاعتماد على شروط الانفجار :

غير محشو ، شحنة (طلقة) بقطر 22 ملم 1930 م / ثا .
غير محشو ، شحنة (طلقة) بقطر 44 ملم 25.5 م / ثا .
في أنبوب فولاذي 31.7 / 38 ملم 3580 م / ثا .

تعرف المتفجرات التعدينية في بريطانيا بأسماء تقليدية وذلك بالاعتماد على تراكيبها . وقد تقسم إلى المجموعات التالية حسب تركيبها الكيماوي :

الديناميت ، الديناميت الهلامي أو الجلاتين – المتفجرات ذات المحتويات العالية من نترو جليسيرين وفي المجموعة التالية يستخدم نترو السيليلوز على شكل هلام مع نترو جليسيرين .

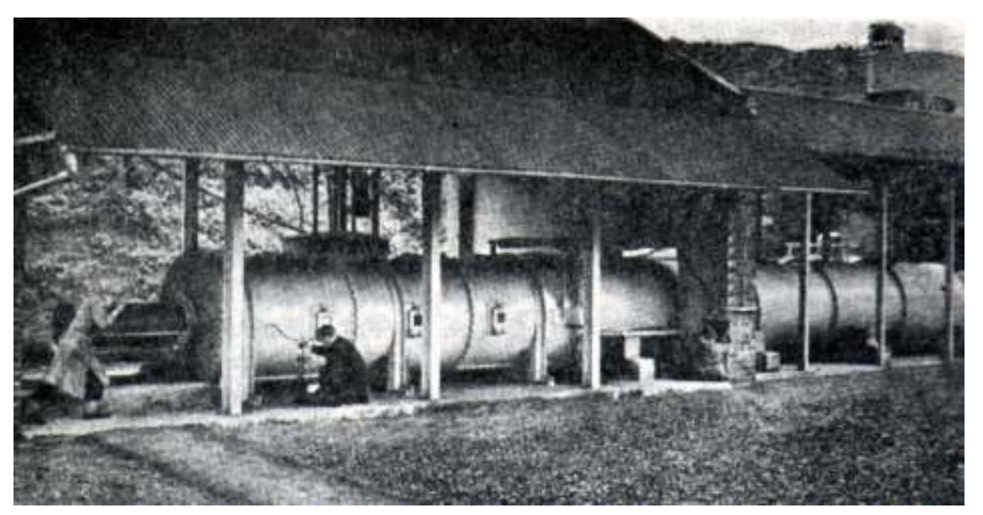
الخلطات الجلاتينية ، المواد الانفجارية اللدنة ذات محتوى أدنى من نترو جليسيرين أقل من الديناميت وقد كان يشتمل سابقاً على نترات البوتاسيوم كعامل أكسدة ، وقد استبدل تدريجياً بنترات الصوديوم . إن وجود نترات الصوديوم في المواد الانفجارية يشار إليه بالأحرف " N.S " مثلاً : " هلام . N.S " .

وفي كل المواد الانفجارية الحاوية على نترات الأمونيوم ، تسبق الأسماء المذكورة أعلاه بالمقطع السابق Ammon مثل : Ammon Golatine Dynamite ، Ammon Geligenite ... إلخ .

TABLE 125

BRITISH MINING EXPLOSIVES SUITABLE FOR USE IN THE PRESENCE OF METHANE AND COAL-DUST

Ingredients	Ammonite No. 2	Antifrost Penrhyn Powder	Douglas Powder	Eversoft Tees Powder	Hawkite No. 3	Polar Dynobel	Polar Samsonite No. 3	Polar Saxonite No. 3	Polar Viking
Ammonium nitrate	77.5–80.5	58.5–61.5	70–73	58.5–61.5	58.5–61.5	51–54	–	37–40	71
Sodium nitrate	–	–	–	8–10	–	–	2.5–4.5	–	–
Barium nitrate	–	–	–	–	1–3	–	–	–	–
TNT	–	–	14–16	–	14–16	–	–	–	–
DNT	–	–	–	–	–	0.5–1.5	–	1–3	–
Dinitronaphthalene	4.5–6.5	–	–	–	–	–	–	–	–
Nitroglycerine } Nitroglycol }	–	7.5–9.5	–	9–11	–	14–16	57–59	24.5–26.5	9.5
Nitrocellulose	–	–	–	–	–	0.25–0.75	2.5–4.5	0.5–1	–
Woodmeal	–	7.5–9.5	–	–	–	4–6	–	–	8
Wheat flour	–	–	–	–	–	–	–	1–3	–
Kaolin	–	–	–	–	–	–	–	4.5–6.5	0.5
Borax	–	–	–	–	–	–	21–23	–	–
Sodium chloride	14–16	20.5–22.5	12.5–14.5	19–21	21.5–23.5	24–26	11.5–13.5	24–26	11
Ammonium phosphate	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Moisture	0–2	0–2	0–2	0–2	0–2	0–2	0–2	1–3	–



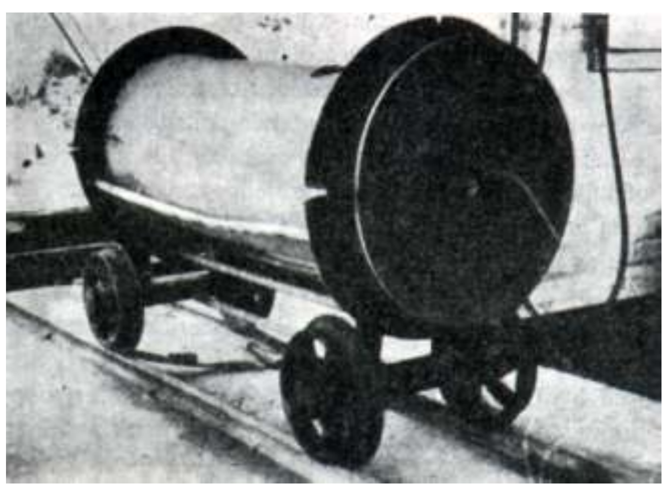
الشكل 154

كذلك تستخدم المواد الانفجارية المغلفة بغلاف خامل ، والتي تكون حاوية على كربونات الصوديوم الهيدروجينية . وبعد الحرب العالمية الثانية تم تقديم المتفجرات "Eq.S" بإشراف , The Coal Mines (Explosives) Act 1951 Statutory instrument No-1975 - 1951 . فقد أقر وأكد أن كل المواد الانفجارية التعدينية المستخدمة في بريطانيا تقسم إلى مجموعتين وذلك بالنظر لأمانها في أثناء الاستخدام .

آ . المواد الانفجارية غير المسموح بها من أجل الاستخدام العادي حيث لا يتطلب الأمر إجراءات وتدابير احتياطية خاصة (الجدول 126) .

ب . المواد الانفجارية المسموح بها والتي يجب أن تجتاز اختبارات قانونية خاصة كمواد انفجارية آمنة وذلك من أجل الاستخدام في مناجم الفحم ، حيث يفضل وجود خلطات من الميثان – الهواء أو غبار الفحم غير القابل للاشتعال . وفي عام 1957 ركزت National Coal Board على شراء المواد الانفجارية المسموح بها في بريطانيا وقدمت مقاييساً للتراكيب ، أحجام الطلقات ... إلخ . إن البهو الاختباري التابع لمصنع Ardeer في Imperial Chemical Industries Ltd كان مطابقاً ومماثلاً لـ official Home Office Testing

Gallery وهو موضح في الشكل 154 أما الهاون الاختباري فهو موضح في الشكل 155 .



الشكل 155

وبالنسبة لاختبار Buxton والذي يدعى أحياناً باختبار Home Office فقد قدم في عام 1932 . وهو في الوقت الحالي اختبار البهو الأسمي في بريطانيا " Official gallery test " وعند الاختبار بوجود غازات المناجم تشتعل وتحترق سلسلتين :

1 – خمسة طلقات من 8 أونصة لكل واحدة ، وهي غير محشوة .

2 – خمسة طلقات من 28 أونصة لكل واحدة ، والمحشوة بـ 1 إنش من السدادة الطينية . ومن أجل اختبار السلوك في غبار الفحم تستخدم :

3 – 5 طلقات مؤلفة من 28 أونصة والتي تشتعل في مستعلق غبار الفحم وكل واحدة منها محشوة بـ 1 إنش من سدادة الطين .

لقد كان الحد الأعظمي المسموح به لطلقة shot - firing في المناجم الخطرة نفه بالنسبة لكل المواد الانفجارية أي 28 أونصة في أي فوهة حشوة نسف ولكن الاستثناء يكون في حالة المواد الانفجارية ذات الكثافة المنخفضة ، حيث يكون

الحد الأعظمي المسموح هـ لطلقة 18 أونصة . ويجب أن تلبي المادة الانفجارية بعض المتطلبات الأمينة والتي تتعلق بحساسية امتداد التفجر.

وفي عام 1953 تم تقديم اختباراً جديداً لبعض النماذج والأنماط من المواد الانفجارية المسموح بها مثل :

Eq.S والمواد الانفجارية المغلفة , ومن أجل الاختبار في مزيج غازي ، فإنه يحدد المواصفات التالية :

1 – خمسة طلقات ، كل واحدة منها تبلغ 20 أونصة والتي تُبتدئ بشكل عكسي بدون حشو (في الطلقات المغلفة) تشتمل الطلقة على الغلاف .

2 – خمسة طلقات تُبتدئ بشك مباشر وتُحشى بـ 1 إنش من سدادة طينية . وبالنسبة لـ Eq.s يبلغ كل طلقة 36 أونصة وبالنسبة للمواد الانفجارية المغلفة تحتوي كل طلقة على 28 أونصة لـ 18 أونصة بالنسبة للمواد الانفجارية ذات الكثافة المنخفضة .

3 – يطبق الاختبار على المواد الانفجارية المغلفة والتي تتألف فقط من خمسة طلقات كل واحدة منها تصل إلى 8 أونصة وتبتدئ بشكل مباشر وتشتعل بشكل غير محشو (مدكوك) . (إن الوزن لا يشتمل على الغلاف) .

ومن أجل الاختبار في مستعلق غبار الفحم فإنه تُحدد المواصفات التالية :

4 – خمسة طلقات كل واحدة منها تبلغ 20 أونصة والتي تبدأ بشكل عكسي وتشتعل بدون حشو في المواد الانفجارية المغلفة تشتمل الطلقة على الغلاف . يجب ألا يحدث أي اشتعال مع أي طلقة . وفي عام 1962 تم تبني اختباراً جديداً وهو يشتمل على إطلاق طلقات الهاون إلى الغاز مع السماح لعدم اشتعال أكثر من 13 طلقة من أصل 26 طلقة .

أما المواد الانفجارية المسموح بها والحديثة والتي تستخدم في بريطانيا فإنها تقسم إلى خمسة مجموعات :

TABLE 126

COMPOSITION AND PROPERTIES OF SOME TYPICAL BRITISH NON-PERMITTED EXPLOSIVES (ACCORDING TO J. TAYLOR AND GAY [4])

Ingredients	Explosives					
	Ammonium nitrate powder	Ammonal	Ammon gelatine dynamite	Ammon gelignite	Semi-gelatine	Nitroglycerine powder
Nitroglycerine and nitroglycol	–	–	33.0	25.7	15.0	10.0
TNT	–	12	–	–	–	–
Nitrocellulose	–	–	1.3	0.9	0.3	–
Ammonium nitrate	92	83	59.2	57.8	78.7	80.0
Carbonaceous material	8	–	6.5	5.8	6.8	10.0
Aluminium	–	5	–	–	–	–
Inert ingredients	–	–	–	9.8	–	–
Properties						
Density	1.15	1.1	1.5	1.5	1.2	1.0
Power (as % of that of blasting gelatine	81	88	90	78	82	78
Physical form	powder	powder	rubbery plastic	plastic	cohesive	powder
Blasting uses in:	opencast work large diameter cartridges	quarries dry to damp conditions	hard rock	hard rock	average rock	quarries dry conditions

I – مساحيق TNT ونترات الأمونيوم :

لا تحتوي هذه المساحيق على نترو جليسيرين . وما يمثل هذه المجموعة هو مسحوق Doudlass ، وقد استبدلت مساحيق Douglas المغلفة بـ Unirend ، حيث استبدل الوزن المكافئ كربونات الصوديوم الهيدروجينية في الغلاف بكلور الصوديوم الذي كان متحداً ومدمجاً في المادة الانفجارية .

TABLE 127

COMPOSITION AND PROPERTIES OF SHEATHED PERMITTED EXPLOSIVES AND CORRESPONDING EQ. S. EXPLOSIVES (ACCORDING TO J. TAYLOR AND GAY [4])

Ingredients	Explosives			
	Sheathed Polar Ajax	Unigel	Unigex (initial)	Unigex (modified)
Low-freeze nitroglycerine	27.5–25.5	28.3–26.3	17.7–15.7	18.0–16.0
Nitrocellulose	1.1–0.1	1.4–0.4	1.1–0.1	–
Nitrotoluene	2.8–0.8	2.2–0.2	–	–
TNT	–	–	–	–
Ammonium nitrate	42.0–39.0	32.5–29.5	–	75.4–42.4
Sodium nitrate	–	–	46.5–49.5	–
Sodium chloride	25.5–23.5	30.3–28.3	–	27.7–25.7
Ammonium chloride	–	–	30.0–28.0	–
China clay	3.5–1.5	5.3–3.3	5.0–3.0	4.7–2.7
Woodmeal	–	–	3.0–1.0	3.7–1.7
Wheat flour	–	–	1.5–0.5	1.5–0.5
Oat husk meal	4.5–2.5	2.4–0.4	–	–
Diammonium phosphate	–	1.1–0.1	–	–
Acid Magenta	0.05–0.001	0.1–0.001	–	0.5–0.005
A. S. No. 2	0.01–0.001	0.01–0.001	–	0.01–0.001
Alcohol	0.5–0.0	–	–	–
Calcium sulphate	–	–	–	4.7–2.7
Sodium carboxymethyl cellulose	–	–	1.5–0.5	1.1–0.1
Calcium stearate	–	–	1.1–0.1	1.1–0.1
Barytes	–	5.3–3.3	–	–
Volatile matter	2.0–0.0	2.0–0.0	2.0–0.0	2.0–0.0
Gallery tests	Charge limit	Charge limit	Charge limit	Charge limit
Suspended in 9% methane-air (oz)	10–12		10–12	12
Fired from 47 in. bore mortar into gallery 9% methane-air (oz)	28	24	28	20–28
Density of unsheathed cartridge	1.12	1.7	1.3	1.15
Power (as % of that of blasting gelatine)				
unsheathed	62	44	42	*ca.* 40
sheathed	43	–	–	–

إن أمان الطلقات المعلقة بشكل حر كون أقل بكثير من أمان الطلقات المستحصل عليها بشكل طبيعي مع مواد انفجارية مشابهة وحاوية على نترو جليسيرين . وحسب رأي J.Taylor و Gay فإن هذا قد يحدث بسبب المعدل العالي نسبياً لتفجر الخلطات المصنعة في طاحونة ذات رحى حدية . إن تأثير الخلط بالرص الحدية على معدل التفجر قد درس سابقاً كما تستخدم المواد الانفجارية من هذا النوع من أجل العمل بالفحم بشكل عام .

II – متفجرات نترو جليسيرين الهلامية :

محتوى نترو جليسيرين (25 % وما فوق) وكذلك الكثافة (11.5) تكونان عالية) . والمثال المطابق أو المماثل هو Polar Ajax . وقد استبدل Polar Ajax المغلّف بـ unigex , unigel . إن مواداً انفجارية من هذه المجموعة تمتلك قوة أكبر وأعلى لكل وحدة حجمية . وهي تستخدم من أجل الصخور القاسية والقذف في الفحم القاسي أو أنثراسيت . وهي مواد مقاومة للماء بشكل عالي .

III – متفجرات نترو جليسيرين شبه الهلامية :

يبلغ محتوى نترو جليسيرين 15 % والكثافة 1.1 . وهي تستخدم من أجل التعامل مع الفحم القاسي نوعاً ما . وهي تظهر وسطاً مقاوماً للماء . والمثال المطابق لهذا هو : No_2 Dynobel . والمادة الانفجارية Eq.s المكافئة لـ Dynobel المغلَّف هو unibel .

IV – مساحيق نترو جليسيرين :

تحتوي هذه المساحيق على 10 % من نترو جليسيرين والذي لا يتحول إلى هلام بينما تكون الكثافة 1.0 . والمثال المطابق هو Polar Viking . ومادته الانفجارية E.s المغلفة هي Unifrax . وهي تستخدم من أجل العمل بالفحم الطري كما أنها تمتلك وسطاً مقاوماً للماء منخفضاً .

V – مسحوق نترو جليسيرين ذو الكثافة المنخفضة :

إن هذا المسحوق هو عبارة عن تعديل للمجموعة IV . ويستحصل على الكثافة المنخفضة (0.8) بواسطة دمج ليف نباتي أو اللِبْد peat (وهو خشب صخري نصف متفحم) . وقد تستخدم كذلك الصيغة ذات الكثافة المنخفضة من نترات الأمونيوم وكلور الصوديوم . والمثال عن هذه المجموعة هو : 1Rounkol ، وهو مادة انفجارية تمثل هذه المجموعة . لقد تم استبدال Rounkol المغلّف بـ Unikol . وهي تستخدم من أجل الفحم الطري ، ومن أجل الإنتاج الكتلي الأعظمي . أما مقاومتها للماء فهي نفس مقاومة المجموعة IV .

TABLE 128

COMPOSITION AND PROPERTIES OF SHEATHED PERMITTED EXPLOSIVES AND CORRESPONDING EQ. S. EXPLOSIVES (ACCORDING TO J. TAYLOR AND GAY [4])

Ingredients	Explosives			
	Sheathed Polar Dynobel No. 2	Unibel	Sheathed Douglas Powder	Unirend
Low-freeze nitroglycerine	16.0–14.0	12.4–10.4	–	–
Nitrocellulose	1.1–0.1	1.1–0.1	–	–
Nitrotoluene	2.2–0.2	1.3–0.3	–	–
TNT	–	–	16.0–14.0	12.7–10.7
Ammonium nitrate	64.0–61.0	50.0–47.0	70.5–67.5	52.1–49.1
Sodium chloride	16.2–14.2	36.9–33.9	17.0–15.0	39.2–36.2
China clay	1.25–0.25	–	–	–
Woodmeal	6.0–4.0	4.8–2.8	–	–
Acid Magenta	0.05–0.01	0.05–0.01	0.05–0.01	0.1–0.001
A. S. No. 2	0.01–0.001	0.01–0.001	0.01–0.001	0.01–0.001
Volatile matter	2.0–0.0	2.0–0.0	2.0–0.0	0.5–0.0
Gallery tests	Charge limit	Charge limit		
Suspended in 9% methane-air (oz)	8–12	24–30	–	–
Fired from 47 in. bore mortar into gallery containing 9% methane-air (oz)	30	30	–	–
Density of unsheathed cartridge	1.15	1.15	1.15	1.2
Power (as % of that of blasting gelatine):				
unsheathed	66	42	56	42
sheathed	43	–	43	–

ومؤخراً قام Imporial Chmical industries ltd بتطوير فئة من المواد الانفجارية تعرف باسم " ultra - safe " وهو اسم غير رسمي . إن المبدأ العام

لهذه التراكيب ، هو أنها تحتوي نسبة أعلى من أملاح التبريد ، التي تطحن إلى حجم أدق وأصغر من الحجم العادي بالنسبة للمواد الانفجارية المسموح بها الأخرى .

TABLE 129

COMPOSITION AND PROPERTIES OF SHEATHED PERMITTED EXPLOSIVES AND CORRESPONDING EQ. S. EXPLOSIVES (ACCORDING TO J. TAYLOR AND GAY [4])

Ingredients	Explosives			
	Sheathed A 1 Rounkol	Unikol	Sheathed Polar Viking	Unifrax
Low-freeze nitroglycerine	11.0–9.0	11.0–9.0	11.5–9.5	13.2–11.2
Ammonium nitrate	57.0–54.0	37.1–35.1	72.2–69.2	51.4–48.4
Sodium nitrate	11.0–9.0	14.5–12.5	–	–
Sodium chloride	13.0–11.0	31.9–29.9	11.0–9.0	32.0–29.0
Woodmeal	–	–	9.8–7.8	–
Plant fibre	12.5–10.5	11.0–9.0	–	8.2–6.2
Diammonium phosphate	0.5–0.0	0.5–0.0	–	1.1–0.1
Resin	0.5–0.0	0.5–0.0	–	1.1–0.1
Acid Magenta	0.1–0.05	0.1–0.05	0.05–0.01	0.05–0.005
A. S. No. 2	–	–	–	0.01–0.001
Gallery tests	Charge limit	Charge limit	Charge limit	Charge limit
Suspended in 9% methane-air (oz)	8	8	8	8
Fired from 47 in. bore mortar into gallery containing 9% methane-air (oz)	28	28	24	24
Density of unsheathed cartridge	0.7	0.8	0.98	0.8
Power (as % of that of blasting gelatine):				
unsheathed	61	39	66	46
sheathed	38	–	47	–

إلا أن الأمان الزائد يترافق باختزال ملحوظ في القوة . وفي المادة القاسية ، كانت النتائج ضعيفة إلا أن الاشتعال بواسطة مفجرات الإعاقة تعطي نتائجاً مقنعة ومرضية .

يشتمل التصنيف الجديد على : P-1 ordinary Permitteds

و P-2 Sheathed Permitteds و P-3 Eq.s و P-4 وهو الفئة الجديدة .

هنغاريا

إن تركيب متفجرات مناجم الفحم المصنع والمستخدم في هنغاريا معطى في الجداول 130 و 131 . ويبدو أن متفجرات الديناميت من نموذج (Nidin) مع نترو جليسيرين ونترو جليكول هي الأكثر شيوعاً . لا تختلف متفجرات نترات الأمونيوم ، من نموذج الصخور والنموذج المسموح به عن المتفجرات المستخدمة عادة في أوربا الوسطى .

TABLE 130

HUNGARIAN DYNAMITE TYPE EXPLOSIVES

Ingredients	Ammon-dinamit	Nidin 33	Nidin 40	Nidin 50	Nidin 60	Nidin 80
Nitroglycerine	30±1	–	–	–	–	–
Nitroglycerine and nitroglycol	–	33±0.5	40±0.5	50±0.5	60±0.5	80±0.5
Collodion cotton	1.25±0.1	1.5±0.2	2±0.2	3.1±0.2	4±0.2	7±0.3
Nitrotoluenes	3.75±0.1	0±0.3	–	–	–	–
TNT	5±0.5	–	–	–	–	–
Woodmeal	1±0.1	2±0.3	4.5±0.3	3.7±0.2	5.5±0.2	2±0.2
Ammonium nitrate	58.8±1.5	57.6±1	51.8±1	42.5±1	31.8±1	–
Sodium nitrate	–	–	–	–	–	10.3±0.5
Magnesium oxide	0.6±0.02	0.3±0.01	0.3±0.01	–	–	–
Aluminium hydroxide	0.6±0.02	0.1±0.01	–	–	0.2±0.02	0.2±0.02
Ferric oxide	–	0.3±0.01	0.3±0.01	0.3±0.01	0.3±0.02	0.3±0.01
Sodium hydrogen carbonate	–	–	0.1±0.01	0.4±0.01	0.2±0.02	0.2±0.01
Glycerol	–	1.2±0.2	–	–	–	–
Dibutylphthalate	–	–	1±0.2	–	–	–
Density	1.4±0.2	1.42±0.2	1.5±0.2	1.48±0.2	1.54±0.2	1.56±0.2
Oxygen balance (%)	+0.38	+1.68	+2.6	+4.8	+1.61	+0.3
Lead block expansion (cm^3)	415±20	390±20	370±20	420±20	420±20	480±20
Transmission of detonation (cm)	7±2	7±2	7±2	7±2	7±2	10±2
Rate of detonation (m/sec)	5600±200	5500±200	5800±200	5900±200	6100±200	6600±200
Heat of detonation (kcal/kg)	1160	1140	1180	1240	1345	1270

TABLE 131

HUNGARIAN AMMONIUM NITRATE EXPLOSIVES

Ingredients	Paxit 3	Nitrocertuszit
Ammonium nitrate	82±1.5	72±1.5
Di- and trinitrotoluene (1 : 9)	5.4±0.5	4.9±0.5
Nitroglycerine	5±0.5	4±0.5
Collodion cotton	0.1±0.002	1.0±0.002
Woodmeal	3±0.2	0.5±0.1
Charcoal	1.7±0.2	–
Wheat meal	2.5±0.2	1.5±0.2
Sodium chloride	–	17±1
Aluminium hydroxide	0.1±0.02	0.1±0.02
Lubricating oil	0.3±0.02	0.7±0.01
Ferric oxide	0.1±0.002	1.0±0.002
Density	1.04	1.08
Oxygen balance (%)	+4.55	+7.02
Lead block expansion (cm^3)	385±20	235±20
Transmission of detonation (cm)	7	3
Rate of detonation (m/sec)	3950±200	3600±200
Heat of detonation (kcal/kg)	955	603

اليابان

كما في البلاد الأوربية فإن تطور المواد الانفجارية في اليابان كان له تاريخ طويل . ففي نهاية القرن التاسع عشر استخدم الديناميت وgelignite في المناجم . وفي عام 1899 حصل انفجار مروع في Tokoyokuni وقد أودى بحياة 210 شخص . ثم حدثت كوارث أخرى في عام 1903 و1907 والأخير حدث في Toyokuni مسبباً وفاة 365 شخص وقد كان سببه انفجار غبار الفحم الذي بدأ بانفجار لمزيج الميثان – الهواء .

وقد أدى هذا إلى تصنيع متفجرات نترات الأمونيوم الآمنة Anzen-Bakuyaku وذلك على خطوات التراكيب الأوربية ، ولكنها عدلت فيما بعد لتناسب الجو الرطب السائد في اليابان (Yamamoto) لقد بدأ إنتاج الأنواع الجديدة التالية من المواد الانفجارية في عام 1913 :

TABLE 132

JAPANESE MINING EXPLOSIVES

Ingredients	Explosives				
	Anzen Bakuyaku No. 1	Anzen Bakuyaku No. 2	Ume dynamite	Ran dynamite	Kaede dynamite
Nitroglycerine	–	–	58	30	44
Nitrocellulose	–	–	4	–	–
DNT	70	12	–	–	–
Ammonium nitrate	70	88	–	–	–
Potassium nitrate	–	–	17	30	–
Sodium nitrate	28	–	–	–	–
Barium nitrate	–	–	–	–	–
Woodmeal	–	–	7	33	12
Kieselguhr	–	–	–	2	2
Ammonium oxalate	–	–	14	–	–
Sodium sulphate	–	–	–	–	42

ديناميت (Plum bossom) المشتق من Saxonite البريطانية ، ديناميت Matsu (شجرة الصنوبر) هو نوع من الهلام القذيفي ، Ran (زهرة الأوركيد) المشتق من الكاربونيت , و Kaede (ورقة الاسفندان (القَيقب) ، وهو تعديل لـ Grisoutite البلجيكي .

إن المذكورين أخيراً قد سحبا من الاستخدام وذلك بسبب المنتجات غير المرغوب بها الناتجة عند الانفجار . كما أن تركيب هذه المواد الانفجارية مذكور في الجدول أدناه (الجدول 132) وذلك حسب رأي Yamamoto .

ومؤخراً تم في اليابان تقديم متفجرات الصخور وبشكل أساسي من أجل الاستخدام في الحفرة التعدينية المكشوفة والتي تتألف من نترات الأمونيوم مع زيت الوقود (وذلك كما أُخترع في الولايات المتحدة الأمريكية . انظر لاحقاً). وفي عام 1915 تم إصدار القوانين والتنظيمات لمنع استخدام المواد الانفجارية في مناجم الفحم . وفي عام 1917 تم إنشاء بهو اختباري قانوني ورسمي في Nogata .

وبعد الحرب العالمية الأولى وجد أن متفجرات التعدين ، المستخدمة حتى ذلك الحين في اليابان لم تمر عبر اختبارات صارمة في البهو الاختباري (بما في ذلك المتفجرات ذات الطلقات 400 غ) .

وفي الفترة الواقعة بين 1922 – 1924 ظهرت مواد انفجارية آمنة والتي تم تصنيفها في ثلاث مجموعات :

1 – ديناميت Ume الذي يحسن بإضافة كمية لا بأس بها من البوراكس وبهذا يمكن جعلها شبيهة بـ Samaonite البريطاني .

2 – ديناميت Shoan (Shoan هو اختصار لأمونيا Shosan أي نترات الأمونيوم) ، إن ديناميت shoan هي مادة شبه جلاتينية وتشابه Dynobel البريطاني .

3 – Shoan Bakuyaku وهو نوع من الأمونيت (انظر الجدول 133).

وهناك بهو آخر اختباري جديد (بني بتصميم مشابه لتصميم البهو الاختباري في Buxton في بريطانيا (وقد بني في عام 1927 أما بالنسبة للمواد الانفجارية التي مرت عبر اختبارات البهو وبطلقات من وزن 400 غ فقد كانت المواد الانفجارية المسموح بها (Kentei Bakuyaku) .

وخلال الحرب العالمية الثانية تغير تركيب بعض المواد الانفجارية ، بسبب الحاجة والنقص في المواد الخام مثل البوراكس . وقد استبدل ديناميت ume لذلك بديناميت Shiraume الذي يقدم إليه نترات الأمونيوم وكلور الصوديوم . وبعد الحرب العالمية الثانية ، أنشأت قاعات اختبارية جديدة في المصانع مسهلة بذلك حدوث تحسينات في تصنيع المواد الانفجارية .

كذلك تم تقديم الأنماط الجديدة التالية . فقد قدم مصنع Toketoyo (شركة الزيوت والدهون اليابانية المحدودة) أنواعاً جديدة من المواد الانفجارية المسموح بها الخاصة Toku . والتي تحتوي على أعشاب بحرية مسحوقة ومجففة كعامل تبريد .

تحتوي الأعشاب البحرية على الهالوجينات (Cl , Br , I) وأيونات قلوية (Na , K) (بنسبة 10 % وزناً) على شكل مجزأ ناعم ودقيق

TABLE 133
NEWER JAPANESE MINING EXPLOSIVES

Ingredients	Explosives				
	Ume dynamite A	Shōan dynamite A	Shōan dynamite B	Shōan Bakuyaku A	Shōan Bakuyaku B
Nitroglycerine	49–51	19–21	7–11	4.0–4.5	–
Nitrocellulose	1.5–2.0	0.5–0.7	0.1–0.3	–	–
DNT	–	–	–	6–8	7–9
Ammonium nitrate	–	44–48	62–65	70–72	74–76
Potassium nitrate	8–12	–	–	–	–
Woodmeal	1–3	3–6	4–7	2.5–3.5	1.6–2.5
Starch	–	1.0–2.5	1.5–2.5	–	–
Sodium chloride	–	26–28	19–22	19–21	14–16
Borax	34–36	–	–	–	–
Charge limit (g)	600	800	700	600	500
Ballistic pendulum swing (mm)	54	56	59	56	60

وهناك تحسين آخر يتألف من مواد انفجارية ذات كثافة منخفضة (المواد الانفجارية .L.D) والتي تحتوي على نترات الأمونيوم على شكل بلورات مسامية ، كتلية ضخمة .

وقد تصنف بعض من متفجرات L.D كمتفجرات Eq.s ، أما ديناميت S Shoane - فإنه يحتوي على التالك المسحوق بالإضافة إلى أملاح التبريد العادية ويمتلك درجة عالية من الأمان . والاختبارات التالية لا الأمان بوجود الميثان وغبار الفحم تم تقديمها في اليابان .

اختبار الغاز :

تبلغ الشحنة المحمّلة إلى داخل الهاون 400 غ . يُفجر المفجر الكهربائي ذو الرقم (6) بالقرب من فوهة الهاون . يكرر الاختبار عشرة مرات بدون حشو (دك) ويجب ألا يحدث أي اشتعال . ولتفحص مواد انفجارية جديدة ، تستخدم

شحنات متعددة بوزن 400 غ إلا أن بعضاً من المواد الانفجارية المسموح بها لا تسبب أي اشتعال لطلقة التي تصل إلى 800 غ وتصنف هذه المواد الانفجارية حسب التالي :

لا اشتعال عند 500 غ .

لا اشتعال عند 600 ع ... إلخ .

اختبار غبار الفحم :

تنثر وتبعثر كمية 1500 غ من غبار الفحم بشكل متناسق ومتجانس على الرفوف الأربعة المثبتة إلى جدران غرفة الانفجار في البهو ، وتحرك بواسطة تيار الهواء الذي يولدّه مروحة . تشتعل الطلقة بعد دقيقة واحدة من توقف المروحة . يحتفظ بالرطوبة النسبية في مقصورة الانفجار دون الدرجة 80 % . يكرر الاختبار خمس مرات ضمن نفس الشروط والظروف الموجودة في اختبار الميثان . يجب ألا يحدث أي اشتعال .

اختبار الرقاص القذيفي : يجب أن تعطي الطلقات ذات وزن 100 غ ارتجاجاً يزيد عن 40 ملم إلى البندول ذو الأطنان الخمسة .

كما طبقت اختبارات أخرى رغم أنها لم يبرهن عليها قانونياً ورسمياً ، على مواد انفجارية جديدة ، مظهرة هامشاً (حداً) عالياً من الأمان . تشابه الاختبارات المذكورة أعلاه الاختبارات المستخدمة في أوربا وتتألف من :

1 – تفجير شحنة معلقة بشكل حر في جو من الميثان – الهواء .

2 – تفجير الشحنة بطرق متنوعة : صفحة فولاذية مستوية ، قضيب زاوي، سكك فولاذية . هاون ذو angle-shot (إطلاق زاوي) أو مدفع هاون ذو إطلاق زاوي بصفيحة ارتدادية .

3 – تفجير شحنة معلقة في أنبوب من ورق كرافت مع أو بدون شق طولي.

4 – الإشعال من الهاون إلى البهو بواسطة اشتعال عكسي وبمقصورة تمدد.

إن تركيب وميزات معظم المواد الانفجارية اليابانية المطابقة ملخصة في الجداولين 134 و 135 وذلك حسب رأي "Yamanoto و Yokogawa" .

TABLE 134

JAPANESE PERMITTED GELATINE AND SEMI-GELATINE DYNAMITES

Ingredients	Explosives			
	Shiraume dynamite	Shōan dynamite	Toku Shōan Shin dynamite	L. D. Shōan dynamite
Nitroglycerine (and nitroglycol)	33.0	8.0	8.0	8.0
Nitrocellulose	1.3	0.2	0.3	0.2
Ammonium nitrate	32.8	63.0	69.7	66.6
Woodmeal or starch	2.4	8.0	4.0	8.2
Oil	0.5	–	–	–
Seaweed	–	–	10.0	–
Sodium chloride	30.0	20.8	8.0	17.0
Properties				
Density	1.57	0.95	0.90	0.70
Charge limit (g)	–	–	700	700
Swing of ballistic pendulum (mm)	66	58	–	–
Rate of detonation (m/sec)	6030	3000	–	2200
Lead block expansion (cm^3)	260	250	–	240
Relative power (% of blasting gelatine	63.1	56.0	–	57.0
Gap test: cartridge diameters (32 mm)	7	6	–	3

ومن أجل التفجرات القذيفية وقذف صخور المقالع يُستخدم المسحوق الأسود أو متفجرات من نموذج ammonal . والميزة المماثلة للمواد الانفجارية اليابانية هو إدخال بعض من متفجرات بيركلورات الأمونيوم والتي تدعى Carlits (نسبة إلى مخترعها كار لسون) .

فمثلاً يسمح لـ Midoricarlits (الأخضر) من أجل أعمال التعدين الفحم بينما Murasaki Carlits و Kuro Carlits (السوداء) هي متفجرات خاصة بمتفجرات الصخور غير الملائمة والملائمة من أجل الاستخدام تحت الأرض . كما أن Toku Kaba Carlit (البني اللون) هو مادة انفجارية خاصة بالصخور ، ويستدل عليها بإنتاج أدخنة غير سامة ويُوصى بها من أجل العمل تحت الأرض حيث التهوية تكون غير وافية .

TABLE 135

JAPANESE PERMITTED AMMONIUM NITRATE EXPLOSIVES

Ingredients	Explosive			
	Ko Shōan Bakuyaku	Toku Shō-an Bakuyaku	L. D. Shō-an Bakuyaku E_2	Shin D Shōan Bakuyaku
Ammonium nitrate	64.5	72.8	–	76.2
Low density ammonium nitrate	–	–	73.9	–
Nitroglycerine	5.96	4.7	5.0	–
Nitrocellulose	0.04	0.1	0.1	–
DNT	–	1.92	2.0	–
TNT	2.0	–	–	3.0
Nitronaphthalene	–	1.28	–	–
Dinitronaphthalene	–	–	–	6.0
Woodmeal	–	–	7.0	–
Starch	5.5	6.2	2.0	2.8
Seaweed	4.0	–	–	–
Sodium chloride	18.0	5.0	10.0	5.0
Potassium chloride	–	8.0	–	7.0
Properties				
Density	0.96	0.95	0.70	1.00
Swing of ballistic pendulum	69	–	–	65
Rate of detonation (m/sec)	3010	–	–	4000
Relative power (1% of blasting gelatine	63.8	–	–	67.4
Gap test: cartridge diameters (32 mm)	5	–	–	4

إن تركيب بعض أنواع Carlits مجدولة في الجدول 136 .

تستخدم كذلك المواد الانفجارية ذات الأغلفة الآمنة ، ويجب أن يتطابق غلاف الأمان مع المقاييس الصناعية اليابانية M 7609 (1952) . وهناك نوعين يستخدمان :

1 – المغلف الذي تُلف فيه الطلقة .

2 – الأنبوب المغلَّف المصنوع على شكل غليون والذي تُدخل فيه الطلقة .

تخضع أغلفة الأمان لاختبارات الغاز وغبار الفحم في البهو الذي يغطي فيه الغلاف 450 غ من المادة الانفجارية القياسية المؤلفة من :

83.7 % من نترات الأمونيوم . 8 % نترو جليسيرين .

0.3 % نترو السيللوز . 8.0 % نشارة الخشب .

TABLE 136

JAPANESE PERCHLORATE EXPLOSIVES

Ingredients	"Carlit" explosives				
	Kuro	Murasaki	Toku Kaba	Midori	
				III GO	V GO
Ammonium perchlorate	72–77	81–86	46–51	5–9	4–9
Ammonium nitrate	–	–	–	58–63	59–64
Sodium nitrate	–	–	33–31	3–7	2–7
Dinitronaphthalene	–	–	8–13	1–5	1–5
TNT	–	–	–	6–11	6–10
Oil	1–5	1–3	1–3	–	–
Woodmeal	4–9	3–7	2–6	1–5	1–6
Ferrosilicon	14–18	8–12	–	–	–
Sodium chloride	–	–	–	11–16	10–15
Properties					
Density	1.05	1.11	1.15	1.05	1.06
Swing of ballistic pendulum (mm)	82	80	70	68	67
Rate of detonation (m/sec)	4400	4400	4000	3000–4300*	3000–4300*
Lead block expansion (cm^3)	485	465	320	285	285
Relative power (% of) blasting gelatine	90	90	60	50	50
Gap test: cartridge diameters (32 mm)	5	6	4.5	4.5	4.5

* Different figures according to various sources.

يتم اختبار قوة المادة الانفجارية المغلفة باستخدام الغلاف ليغطي مادة انفجارية قياسية مؤلفة من :

64.8 % من نترات الأمونيوم .

8.0 % من نترو جليسيرين .

0.2 % نترو سيليلوز .

7.0 من نشارة الخشب .

20.0 من كلور الصوديوم .

إن تـأرجح البنـدول القذيفي يجب أن كـون 55 ملـم أو أكثـر مـن ذلـك ومسـافة الفجوة 3.5 ضعف القطر أو أكثر من ذلك .

بولندا

بعد الحرب العالمية الأولى ، استخدمت المتفجرات الألمانية إلى حد ما في بولندا . وقد أُستخدم مسحوق التفجير ، مسحوق القذف الأسود ، الديناميت ، الأمونيت و Chloratits كمتفجرات صخور .

إن الـ Chloratit 3 بتركيب مماثل ومطابق لتركيب Miedziankit of Laszczynski تحتل موقعاً هاماً وعالياً بين متفجرات الصخور . كذلك استخدمت المواد الانفجارية الآمنة بوجود الميثان وغبار الفحم مثل نترات الأمونيوم ، Lignozyts ، Bradyts ، Bradyts شبه الجلاتينية والجلاتيني .

إن المواد الانفجارية البولندية الآمنة ، المعدة من أجل تعدين الفحم تشتمل على Bradyt F . وقد طور تركيبها T.urbanski وهو كالتالي :

77.5 % من نترات الأمونيوم .

4 % من بيركلورات البوتاسيوم .

4 % من TNT .

4 % من نترو جليسيرين .

9 % من كلور الصوديوم .

1.5 % من نشارة الخشب .

إن ميزة Bradyt F هو تقدم وإنتاج بيركلورات البوتاسيوم الذي يزيد من أمان المادة الانفجارية وذلك بفضل كلور البوتاسيوم المتشكل عند تفكك المادة الانفجارية . وقد ثبت أن هذا يكون فعّالاً في البهو الاختباري . إلا أنه وبعد سنوات طويلة من الاستخدام ، سحبت هذه المواد الانفجارية وذلك بسبب القوة العالية , حيث يبلغ تمدد الكتلة الرصاصية 280 سم^3) والتي تعتبر عالية جداً من أجل العمل في مناجم الفحم ، وذلك عندما ظهرت تنظيمات وقوانين أكثر صرامة واليوم هناك أربعة مجموعات من المواد الانفجارية التعدينية قيد الاستخدام :

أ – المتفجرات الخاصة بالصخور والتي تقسم إلى ثلاثة مجموعات وذلك حسب تركيبها الكيماوي :

1 – متفجرات نترات الأمونيوم (الأمونيت) .

2 – متفجرات نترو جليسيرين (الديناميت) .

3 – المسحوق الأسود .

وقد تستخدم فقط من أجل العمل بالصخور ، حيث لا وجود للفحم أو خطر الغاز . وقد تيتخدم بشكل استثنائي في المناجم حيث يكن أن يتواجد الغاز ، ويكون محتوى الميثان أقل من 0.1 % عند سطوح ووجوه متوضعة على بعد 50 م في مناطق مغبّرة بشكل ضئيل وعلى بعد 150 في مناطق مغبرة جداً .

ب – متفجرات الفحم ، وقد تستخدم فقط في عروق الفحم غير الغازية . واستخدامها يكون مقتصراً على المناطق المحددة حيث يتواجد غبار الفحم الخطر. وقد تستخدم هذه المتفجرات بدلاً من متفجرات المجموعة (8) .

ج – المواد الانفجارية المسموح بها والتي تقسم إلى مجموعتين ثانويتين وذلك حسب تركيبها الكيماوي :

1 – متفجرات نترات الأمونيوم .

2 – متفجرات نترو جليسيرين (ديناميت مسموح به) .

يستخدم كلا النوعين في تعدين الفحم ، حيث يكون محتوى الميثان في الهواء أقل من 1% . وفي المناطق الأكثر خطورة يسمح لمتفجرات نترات الأمونيوم بالاستخدام هناك . وقد يستخدم كلا النوعين حيثما سمح للمواد الانفجارية (A) و (B) بالاستخدام .

د – المواد الانفجارية الخاصة بها : قد تستخدم في مناجم الفحم حيث يكون محتوى الميثان في الهواء أقل من 1.5 % وفي المناجم حيث يوجد بشكل خاص غبار الفحم الحساس .

TABLE 137

A. POLISH ROCK EXPLOSIVES (AMONITS)

Ingredients	Explosives				
	Amonit skalny 0	Amonit skalny 2	Amonit skalny 5	Amonit skalny 6	Amonit skalny 8
Ammonium nitrate	90	84.5	83.5	80.9	81
Nitroglycerine	–	–	–	4	4
DNT	–	2	2	–	2
TNT	10	11.8	7.5	8	5.5
Woodmeal	–	1.5	–	2	–
Ferric oxide	–	0.2	–	0.1	–
Aluminium	–	–	7	5	7.5
Lead block expansion (cm³)	–	330	–	400	400
Rate of detonation (m/sec)	–	3300–3700	–	–	–
Transmission of detonation (cm)	–	4	–	8	8

TABLE 138

A. POLISH ROCK EXPLOSIVES (DYNAMITS)

Ingredients	Explosives						
	Dyna-mit skalny 1	Dyna-mit skalny 1G	Dynamit skalny 2GI	Dynamit skalny 3GH waterproof	Dynamit skalny 5A	Dynamit skalny 5G1	Dynamit skalny 5G2
Nitroglycerine	63	45.75	17.1	55	22	17.2	11
Nitroglycol	–	15.25	4.9	15.4	–	4.8	11
Nitrocellulose	2	3	1	4.5	0.8	0.8	1.3
DNT	–	–	2	–	4	4	4
TNT	–	–	5	–	7	7	7
Ammonium nitrate	–	–	68.5	–	50	50	49
Sodium nitrate	27	28	–	–	14.8	14.8	15.6
Potassium nitrate	–	–	–	19.3	–	–	–
Woodmeal	8	8	1	5.7	1	1	1
Ferric oxide	–	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Glycerine	–	–	0.4	–	–	–	–
Glycol	–	–	–	–	0.3	0.3	–
Density	–	1.45	1.45	1.17	1.45	1.45	1.45
Lead block expansion (cm³)	–	390	330	440	320–350	320–350	320–350
Rate of detonation (m/sec)	–	5000	6100	6100	2400	2500	2500
Transmission of detonation (cm)	–	12	7	8	8	10	10

TABLE 139

B. POLISH COAL EXPLOSIVES (KARBONITS)

Ingredients	Explosives				
	Karbonit weglowy D2	Karbonit weglowy D29	Karbonit weglowy D3	Karbonit weglowy D4	Karbonit weglowy D49
Ammonium nitrate	72	72	68.5	75	75
Nitroglycerine	4	2	4	4	3
Nitroglycol	—	2	—	—	1
DNT	2	2	2.5	1.5	1.5
TNT	4	4	6.5	5.5	5.5
Woodmeal	3	3	3.5	3.5	3.5
Sodium chloride	15	15	15	10.5	10.5
Density	1.03	—	—	—	—
Lead block expansion (cm^3)	255	—	270–285	270	—
Rate of detonation (m/sec)	2600	—	1900–2200	—	—
Transmission of detonation (cm)	5	—	4–5	4–5	—

إن المواد الانفجارية المستخدمة في بولندا يجب أن تكون عرضة للاحتراق الفجائي (وقد درس هذا سابقاً) . يسمح لهذه المواد الانفجارية بالاستخدام في المناجم الغازية والغبارية ، ولذا يجب أن تلبي المستلزمات المبينة .

وبما أن هذه المواد الانفجارية قد تستخدم بشكل آمن فقط في المناجم حيث يوجد القليل من الغاز أو لا يتواجد أي غاز . وقد صاغ Cybulski مؤخراً المواد الانفجارية التي قد تستخدم في المناجم حيث يتواجد الكثير من الغاز وحيث لا يوافق على المواد الانفجارية العادية المسموح بها .

ويستخدم هذين النوعين من المواد الانفجارية :

Permitted Special Metanit (A) و Permitted Special Metanit (B)

وهي متفجرات نترات الأمونيوم ذات المحتوى العالي من ملح التبريد (ما يزيد عن 5 % من كلور الصوديوم) . إن Permitted Special Metanit يكون آمناً جداً بوجود غاز المناجم وغبار الفحم .

TABLE 140

C. POLISH PERMITTED EXPLOSIVES (AMMONIUM NITRATE-TYPE METANITS)

Ingredients	Explosives						
	Metanit powietrzny D2	Metanit powietrzny D29	Metanit powietrzny D2G1	Metanit powietrzny D3	Metanit powietrzny D39	Metanit powietrzny W1	Metanit powietrzny W1G
Ammonium nitrate	63	63	63	67.5	67.5	55	55
Nitroglycerine	4	2	3.64	4	3.12	5	4.55
Nitroglycol	–	2	0.36	–	0.88	–	0.45
DNT	1	1	1	1	1	1	1
TNT	3.5	3.5	3.5	4	4	3.5	3.5
Woodmeal	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Sodiu n chloride	28	25	25	20	20	27	27
Ammonium chloride	–	–	–	–	–	5	5
Density	1.0	–	–	–	–	1.0	–
Lead block expansion (cm^3)	190–230 (average 210)	–	–	–	–	18–230 (average 205)	–
Rate of detonation (m/sec)	1700	–	–	–	–	1800	–
Transmission of detonation (cm)	3–5	–	–	–	–	3–5	–
Charge limit (g)	500	–	–	–	–	500	

TABLE 141

C. POLISH PERMITTED EXPLOSIVES (DYNAMITE-TYPE BARBARYTS)

Ingredients	Explosives			
	Barbaryt powietrzny A1	Barbaryt powietrzny AG1	Barbaryt powietrzny AG2	
Nitroglycerine	23	17.2	14	
Nitroglycol	–	4.8	8	
Nitrocellulose	0.5	0.5	0.8	
DNT	3	2.5	–	
TNT	–	–	2	
Ammonium nitrate	32.5	30.5	21	
Sodium nitrate	4	4	6	
Sodium chloride	35.5	38	45	
Talc	1	1.5	1	These ingredients are used to "soften" the mixtures and to facilitate mixing and cartridging
Glycerine	–	1	1	
Glycol	0.5	–	–	
Saturated aqueous solution of ammonium nitrate	–	–	1.2	
Density	1.45	1.45	1.45	
Lead block expansion (cm³)	190	190	160	
Rate of detonation (m/sec)	2300	2200	2200	
Transmission of detonation (cm)	4–10	4–10	3–8	

TABLE 142

D. POLISH PERMITTED SPECIAL EXPLOSIVES (SPECIAL METANITS)

Ingredients	Explosives	
	Metanit powietrzny specjalny B	Metanit powietrzny specjalny C
Ammonium nitrate	42.5	47.5
Nitroglycerine	6	6
TNT	3.5	3.5
Woodmeal	3	3
Sodium chloride	45	40
Density	1.0	
Lead block expansion (cm³)	130–170 (average 140)	
Rate of detonation (m/sec)	1600	
Transmission of detonation (cm)	4–6	
Charge limit (g)	1000	

وفي بولندا كما في أجزاء العالمَ كون الهلام القذيفي المؤلف من 92 – 94 % من نترو جليسيرين و 8 – 6 % من نترو سيليلوز الديناميت ، قيد الاستخدام في الأعمال الخاصة الصخور القاسية .

الولايات المتحدة الأمريكية

إن متفجرات الخاصة بالصخور والمستخدمة في الولايات المتحدة الأمريكية تكون مشابهة بالتركيب لتلك المتخدمة في أوربا . وبالإضافة إلى ديناميت المسحوق الأسود (مع نترات الصوديوم " ملح بارود تشيلي ") والذي يتألف من المواد المجدولة أدناه . إن أقدم أنواع الديناميت هو الديناميت (الصرف الخالص المصنّع بنسبة تبين وتوضح محتوى نترو جليسيرين) . إن الأخير لا يتم تحويله إلى هلام إلا أنه يمتص بواسطة نشارة الخشب وما يشابهه .

TABLE 143
U.S.A. STRAIGHT DYNAMITES
(% EXPRESSES THE RELATIVE POWER OF THE EXPLOSIVE)

	20%	30%	40%	50%	60%
Nitroglycerine	20.2	29.0	39.0	49.0	56.8
Sodium nitrate	59.3	53.3	45.5	34.4	22.6
Sulphur	2.9	2.0	—	—	—
Carbonaceous combustible material (e.g. woodmeal, starch)	15.4	13.7	13.8	14.6	18.2
Antacids (calcium carbonate, zinc oxide etc.)	1.3	1.0	0.8	1.1	1.2
Moisture	0.9	1.0	0.9	0.9	1.2

إن مزيجاً من نترو جليكول يستخدم اليوم عادة بدلاً من نترو جليسيرين النقي . إن الديناميت الهلامي يكون مشابهاً ومماثلاً ف التركيب . وهو يحتوي على نترو جليسيرين (ونترو جليكول) ويتم تحويله إلى هلام بنترو السيليلوز.

TABLE 144

U.S.A. GELATINE DYNAMITES (% EXPRESSES THE RELATIVE POWER OF THE EXPLOSIVE)

	20%	30%	40%	50%	60%	80%	100%*
Nitroglycerine (+nitroglycol)	20.2	25.4	32.0	40.1	49.6	65.4	91.0
Nitrocellulose	0.4	0.5	0.7	0.8	1.2	2.6	7.9
Sodium nitrate	60.3	56.4	51.8	45.6	38.9	19.5	—
Sulphur	8.2	6.1	2.2	1.3	—	—	—
Carbonaceous combustible material	8.5	9.4	11.2	10.0	8.3	10.1	—
Antacids	1.5	1.2	1.2	1.2	1.1	1.7	0.8
Moisture	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	0.7	0.1

* 100% gelatine dynamite is usually called "blasting gelatine".

بما أن السعر العالي لنترو جليسيرين يجعل استخدام الديناميت الصرف أو الديناميت الهلامي مكلفاً نوعاً ما وذلك بالنظر لقوتهما ، فإنه قد استبدل جزئياً بنترات الأمونيوم معطياً " ديناميت الأمونيوم " و " هلام الأمونيوم " .

وتعبر النسبة عن القوة النسبية للمادة الانفجارية .

TABLE 145

U.S.A. AMMONIUM DYNAMITES

	20%	30%	40%	50%	60%
Nitroglycerine	12.0	12.6	16.5	16.7	22.5
Ammonium nitrate	11.8	25.1	31.4	43.1	50.3
Sodium nitrate	57.3	46.2	37.5	25.1	15.2
Sulphur	6.7	5.4	3.6	3.4	1.6
Carbonaceous combustibles	10.2	8.8	9.2	10.0	8.6
Antacids	1.2	1.1	1.1	0.8	1.1
Moisture	0.8	0.8	0.7	0.9	0.7

TABLE 146

U.S.A. AMMONIUM GELATINES

	30%	40%	50%	60%	80%
Nitroglycerine	22.9	26.2	29.9	35.5	38.3
Nitrocellulose	0.3	0.4	0.4	0.7	0.9
Ammonium nitrate	4.2	8.0	13.0	20.1	34.7
Sodium nitrate	54.9	49.6	43.0	33.5	19.1
Sulphur	7.2	5.6	3.4	—	—
Carbonaceous combustibles	8.3	8.0	8.0	7.9	4.3
Antacids	0.7	0.8	0.7	0.8	0.9
Moisture	1.5	1.4	1.6	1.7	1.8

لعل من أهم ميزات العديد من هذه المواد الانفجارية هي أن معظم هذه المواد تحتوي على الكبريت ، على العكس من المواد الانفجارية الأوربية .

وكما في أوربا فإن متفجرات نترات الأمونيوم تتألف من خلطات من نترات الأمونيوم وبمكونات عديدة :

1 – المادة الانفجارية مثل : نترو جليسيرين ونترو النشاء .

2 – المادة المشتعلة ولكن ليس الانفجارية .

وفي المجموعة الأولى ، هناك خلطات بالتركيب التالي :

نترات الأمونيوم 40 – 80 % .

نترو جليسيرين أو نترو النشاء 3 – 10 % .

(تستخدم مركبات النترو العطرية من حين لآخر) .

والتي تخلط مع نشارة الخشب ومكونات مضادة للحموضة .

أما المجموعة الثانية فإنها تمل بواسطة المزيج :

نترات الأمونيوم 92.5 % .

DNT 4.0 % .

شمع البارافين 3.5 % .

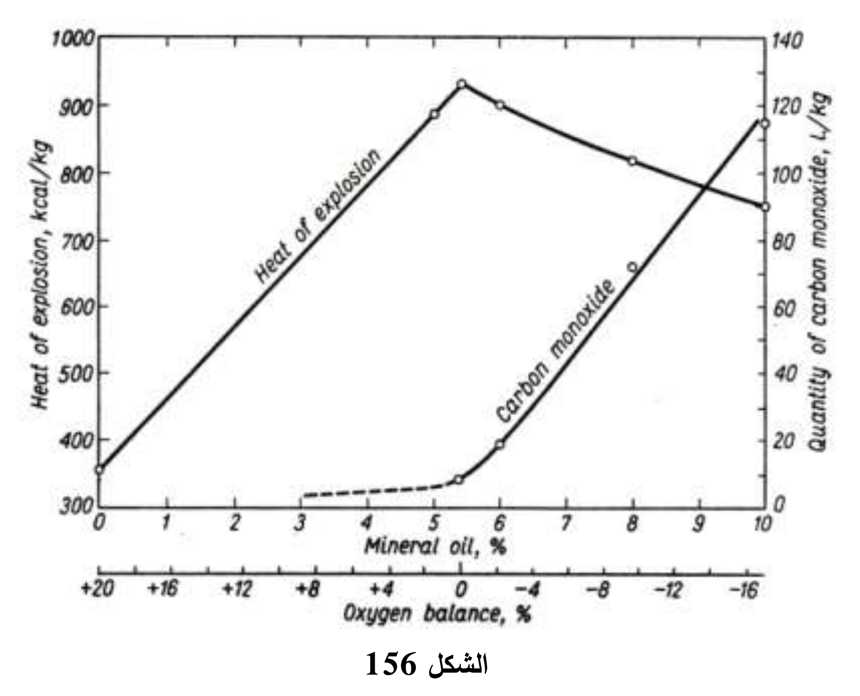
يختلف معدل التفجر باختلاف قطر الطلقة من 3500 إلى 5000 م / ثا ويعطي اختبار الفجوة القيمة 12 – 45 سم . وفي الولايات المتحدة الأمريكية في عام 1956 ظهرت فئة جديدة من متفجرات الصخور وذلك كي تستخدم في مناجم الحفرة التعدينية المكشوفة ، والتي تعتمد على براءة اختراع حصل عليها كل من Lee و Akre . وهي مواد انفجارية ذات كلفة منخفضة مؤلفة من نترات الأمونيوم وزيت رخيص مثل أسود الكربون . حدث تطور سريع في عام 1957 – 1958 وقد امتد استخدامهم على بعض العمليات التي تجري تحت الأرض . وقد استخدم زيت الوقود في مرحلة تالية كمكون قابل للاشتعال في المواد الانفجارية (

AN – FO) . تحضر وتصنع متفجرات AN - FO في المنجم (متفجرات do - it = your self) وبهذا تتوفر كلفة نقل المواد الانفجارية .

وعادة يستخدم نترات الأمونيوم Prilled وذلك لأنه يسهل تفجر المادة الانفجارية كما أن مسامية الحبيبات تسهم في احتجاز وإبقاء المكون السائل .

إن معدل ونسبة نترات الأمونيوم إلى زيت الوقود الذي يعطي توازناً أكسجينياً صفرياً هو 95 / 5 .

يتم التوصل لمعدل أعلى في التفجر (3300 م / ثا وذلك باستخدام طلقة بقطر 100 ملم في أنبوب فولاذي) وذلك عندما يكون محتوى زيت الوقود 5 – 6 % ويمكن رفع معدل ونسبة التفجر إلى 6000 م / ثا وذلك بتفجير كبسولة الإشعال PETN على طول الطلقة .



الشكل 156

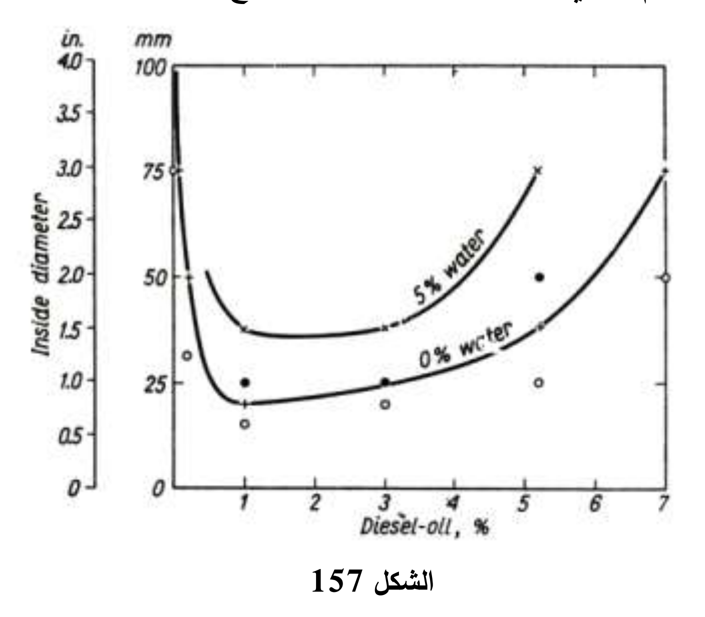
أحياناً كثيرة يقوّى البدء بإضافة طلقة مادة انفجارية ذات تفجير سهل مثل 60 % من الديناميت . والمزيج الأكثر سهولة في البدء يحتوي على 2 % من زيت الوقود . وبنسبة 10 % من زيت الوقود ، تُتلف وتُفسد سهولة التفجير بشكل

ملحوظ . ويعطي Wetterholm ملخصاً للميزات الانفجارية لخلطات زيت نترات الأمونيوم المعدني وذلك كدليل أو قرينة على محتوى الزيت (الشكل 156)

وقد أعطى نفس العالم (الشكل 157) حداً أدنى لقطر الطلقة بالنسبة لتفجير المستقر لخلطات زيت الديزل – نترات الأمونيوم بنسبة 5 % من الماء أو بدون الماء ، وذلك مقابل تركيب الخلطات (محتوى زيت الديزل) . ومما يُنصح به استخدام نترات الأمونيوم مع كمية قليلة قدر الإمكان من المادة الخاملة والتي تضاف عادة إلى نترات الأمونيوم وذلك لمنع تحوله إلى أقراص .

وحسب نفس المصدر ، يجب ألا تزيد كمية المادة الخام عن 0.4 % من NH_4NO_3 (وعادة تحتوي نترات الأمونيوم ذو الدرجة التسميدية على 2 – 5 % من المادة المضافة) .

ويبلغ قطر الطلقات المستخدمة من أجل الاستخدام في الحفرة التعدينية الكشوفة 100 ملم والذي يسهل الانفجار بشكل واضح .



الشكل 157

وكما ذكرنا سابقاً ، فإن تحضير متفجرات AN - FO عادة ما يتم حيث يتوجب استخدامها وسوف تُذكر الطرق لاحقاً في الفصل الذي يتحدث عن المواد الانفجارية التعدينية .

إن المواد الانفجارية AN - FO تكون رخيصة بمقدار ضعفي متفجرات نترات الأمونيوم العادية الخاصة بالصخور وأرخص بمقدار ثلاثة أضعاف من الديناميت. وقد أصبحت شائعة جداً ليس فقط في الولايات المتحدة الأمريكية بل كذلك في كندا ، الاتحاد السوفيتي ، اليابان , وفي السويد .

وقد أُقترح نموذجاً معدّلاً من المواد الانفجارية AN - FO في الولايات المتحدة الأمريكية والذي حُضر بواسطة خلط نترات الأمونيوم بنترو ميثان (بنسبة 5 %) والذي يكون نفسه مادة انفجارية . كما أنها تمتلك معدلاً أعلى من التفجير وهو أعلى من معدل من AN - FO (مثلاً يكون 3900 م / ثا) إلا أنها لم تستخدم بشكل واسع وذلك بسبب كلفتها العالية جداً .

كذلك تم اقتراح نماذج وأنواع أخرى من متفجرات نترات الأمونيوم الرخيصة ، والتي تحضر بواسطة خلط نترات الأمونيوم مع الوقود الصلب مثل أسود الكربون ، الفحم البني اللون ، الخُث . وقد طبق هذا الاقتراح في الولايات المتحدة الأمريكية وهي أقل شهرة وشيوعاً من AN - FO .

المواد الانفجارية الآمنة :

تعرف المواد الانفجارية الآمنة في الولايات المتحدة الأمريكية باسم المواد الانفجارية المسموح بها أو ببساطة القائمة المسموح بها . وكما في البلاد الأوربية ، فإن المكون الأساسي لهذه المواد الانفجارية هو نترات الأمونيوم . وقد تحتوي المواد المسموح بها أو لا تحتوي على نترو جليسيرين . وحسب رأي Taylor و Rinkenbach فإن Monobel المسموح به يحتوي :

نترات الأمونيوم 80 % . نترو جليسيرين 10 % . المادة القابلة للاشتعال أو مواد أخرى 10 % .

ولا يوجد هناك معلومات وافية حول تركيب المواد المسموح بها والتي تبقى سراً في أيدي المنتجين والمادة الانفجارية النترات الأمونيوم التي تستخدم بشكل واسع هي Nitramon (Woodburry Kirst و Mccoy الحاوية على نترات الأمونيوم مع DNT) . كما أنها لا تصنف كمواد مسموح بها .

الاتحاد السوفياتي

تصنف متفجرات التعدين في الاتحاد السوفياتي ضمن المجموعات التالية :

I – المقبولة من أجل أعمال الحفرة التعدينية المكشوفة .

II – المقبولة من أجل أعمال الحفرة التعدينية المكشوفة والأعمال تحت الأرضية في المناجم غير الغازية وغير الغبارية .

III – المقبولة من أجل أعمال الصخور في المناجم الغازية والغبارية .

IV – المقبولة من أجل أعمال الصخور والفحم في المناجم الغازية والغبارية .

V – المقبولة من أجل مناجم الكبريت .

إن المجموعتين (I و II) تكونان المواد الانفجارية غير المسموح بها ، بينما المجموعات (III ، V) تكونان المواد تختبر المواد الانفجارية بوجود الميثان أو غبار الفحم (متفجرات المجموعات III و IV أو بوجود غبار الكبريت لمتفجرات المجموعة V) إن المتفجرات المعدّة من أجل الاستخدام في حقول الزيت تختبر من أجل الأمان تجاه أبخرة البترول .

إن لمتفجرات المجموعة (IV) طلقات بقطر 36 – 37 ملم أما الأمونيت المضغوط فإنه له طلقات بقطر لا يقل عن 36 ملم . إن تركيب وميزات بعض هذه المواد الانفجارية معطى في الجداول 147 – 153 لا يسمح للمتفجرات الخاصة بالأعمال تحت الأرض أن تحتوي أكثر من 0.5 % من الرطوبة أما المستلزمات الخاصة بالمتفجرات في الحفرة التعدينية المكشوفة فهي ليست صارمة جداً ومحتوى الرطوبة الذي يصل إلى 1.5 % يكون مقبولاً .

TABLE 147

U.S.S.R. NON-PERMITTED EXPLOSIVES
ROCK EXPLOSIVES FOR OPENCAST WORK (GROUP I)

Ingredients	Explosives	
	Ammonit No. 9	Ammonit No. 10
Ammonium nitrate	87	85
TNT	5	8
Woodmeal or powdered peat, or powdered cottonseed cake or asphaltite	8	7
Density	0.8–0.9	0.85–0.95
Lead block expansion (cm³)	300–330	300–330
Transmission of detonation (32 mm dia.) cm	2–3	2–4
Rate of detonation (m/sec)	3000–3500	3200–3600
Heat of detonation (kcal/kg)	857	905

إن TNT بصيغ مختلفة (سواء أكان مضغوطاً أو على شكل قشور أو طلقات مسبوكة) يكون كذلك مقبولاً من أجل التعدين في الحفرة التعدينية المكشوفة .

TABLE 148

U.S.S.R. ROCK EXPLOSIVES FOR OPENCAST WORK

Ingredients	Explosives				
	Ammonit No. 6			Ammonit No. 7	Dinaftalit No. 1
Ammonium nitrate		79		81	88
TNT		21		14	–
DNT		–		–	12
Powdered bark		–		5	–
	Form				
	Powder	Corned	Pressed		
Density	1.0–11	1.0–1.15	1.25–1.35	1.0–1.1	1.0–1.1
Lead block expansion (cm³)		360–380		350–370	320–360
Transmission of detonation when dry (cm)	5–10	4–8	5–10	4–6	3–6
when moist (cm)	3–5			2–3	2–5
Rate of detonation (m/sec)	3600–4200	3600–3800	4600–5500	3600–3900	3500–4500
Heat of detonation (kcal/kg)	1028	1028	1028	962	950–976

يؤلف كل مما يلي :

ثاني نترو نفتاليت رقم 1 ZhV ورقم 1 V .

والأمونيت رقم ZhV 6 ورقم 7 ZhV ز

ونترات الأمونيوم الصادة للماء بشكل جزئي, والتي تستخدم .

وكل هذه المواد الانفجارية تكون لازمة ومطلوبة من أجل نقل المتفجر بعد التخزين وتحت الماء على عمق 1 م لمدة ساعة واحدة .

إن أرقام الانتقال عندما تكون رطبة معطاة ومبينة أعلاه في الجداول . كذلك يستخدم أمونيت الصخور رقم 1 ورقم ZhV 1 (الصاد للماء) ورقم 2 . وهم أكثر قوة من الأمونيت المذكور أعلاه يصنع على شكل طلقات مضغوطة بقطر 36 و45 ملم بوزن (250 و 400 غ) أو مادة مسحوقة بقطر 60 – 210 ملم . إن ميزات أمونيت الصخور معطاة في الجدول 149 .

TABLE 149

U.S.S.R. ROCK AMMONITS

Properties	Ammonits				
	Rock No. 1		Rock No. 1 ZhV		Rock No. 2
	Powder	Pressed	Powder	Pressed	Pressed
Density	0.95–1.1	1.45–1.5	0.95–1.1	1.45–1.51	1.5–1.6
Moisture (max)	0.2		0.2		0.2
Oxygen balance (%)	−2.2		−0.7		+0.13
Lead block expansion (cm^3)	450–480		450–480		420–440
Transmission of detonation when dry (cm)	6–10	4–8	7–12	5–9	7–10
after being kept in water (1 m depth) for 1 hr (cm)	4–6	3–8	5–8	5–9	7–10
Rate of detonation (m/sec)	4000–5000	6000–6500	4000–5000	6000–6500	6500–7000
Heat of detonation (kcal/kg)	1270	1270	1290	1290	1166

وهناك مجموعة أخرى من المواد الانفجارية القوية جداً غير المسموح بها وهي الأمونال :

VA - 2 ، VA - 4 ، VA - 8 . وكلها مواد انفجارية صادة للماء . ويمكن تمييزها بوجود مسحوق الألمنيوم . وميزاتها تشابه ميزات أمونيت الصخور . كما أن المواد الانفجارية غير المسموح بها تتضمن نسبة 62 % من الديناميت ذو التجمد المنخفض والمؤلف من :

نترو جليسيرين 37 % .

ثنائي نترو ثاني جليكول (DGDN) 25 % .

نترو سيليلوز 3.5 % .

نترات الصوديوم أو نترات البوتاسيوم 32 % .

نشارة الخشب 2.5 % .

كما أنه يصنّع على شكل طلقات بقطر 31 – 32 ملم (200 – 250 غ) و44 – 45 ملم (500 – 550 غ) وميزاته هي :

الكثافة 1.40 – 1.45 .

تمدد الكتلة الرصاصية 380 – 420 سم^3 .

انتقال التفجر عندما تكون جافة 8 – 10 سم .

وبعد أن يحتفظ بها في الماء نفس المعدل .

معدل التفجر 6000 – 7000 م / ثا .

حرارة التفجر 1200 كيلو كالوري / كغ .

إن الأمونيت ذو الكثافة المنخفضة رقم 14 هو مادة انفجارية جديدة نسبياً . وقد تم اختبارها لأول مرة في عام 1954 . وتحتوي على نترات الأمونيوم ذو الكثافة المنخفضة و7 % من نترو جليسيرين أما ميزاتها وخواصها فهي :

الكثافة 0.75 – 0.80

توازن الأكسجين – 0.2 % .

تمدد الكتلة الرصاصية 320 – 350 سم^3 .

انتقال التفجر 4 – 8 سم .

معدل التفجر 1800 – 2500 م / ثا .

حرارة التفجر 900 كيلو كالوري / كغ .

إن متفجرات نترات الأمونيوم – زيت الوقود الرخيصة الثمن هي كذلك قيد الاستخدام في الاتحاد السوفيتي تحت اسم Igdanit .

TABLE 150

U.S.S.R. PERMITTED EXPLOSIVES

PERMITTED AMMONITS

Ingredients	Explosives		
	Ammonit No. 8	Ammonit AP-1	Ammonit AP-2
Ammonium nitrate	68	65	68.5
TNT	10	14	15
Woodmeal	–	–	1.5
Powdered bark	2	1.5	–
Sodium chloride	20	19.5	–
Potassium chloride	–	–	15
Density	1.00–1.15	1.00–1.15	1.00–1.15
Lead block expansion (cm³)	240–280	260–290	285–310
Transmission of detonation (cm)	3–5	4–7	4–8
Rate of detonation (m/sec)	2500–3000	3000–3500	3200–3700
Heat of detonation (kcal/kg)	690	800	855

إن التعديل الصاد للماء للأمونيت المسموح به هو الأمونيت الصاد للماء Pzhv-20 كما أنه ينفجر بسهولة أكبر من الأمونيت رقم 8 . إن مركبات الأمونيت الصادة للماء الأخرى هي :AP - 4 - Zhv و AP – 5 - Zhv

وهي تستخدم ضمن الشروط والظروف الرطبة .

إن المتفجرات المسموح بها Pobedits (Victory = Pobeda) تستخدم بشكل واسع وشائع :Pobedit الفحم والصخور Pu - 2 ، Pobedit الصاد للماء VP - 1 ، pobedit رقم 6 ، Pobedit VP - 2 الصاد للماء . وكل هذه المواد هي ذات محتوى منخفض من نترو جليسيرين (5 – 9 %) . إن ميزاته وخواصه معطاة في الجدول 151 . كما أن Pobedit P - 8 هو مادة نترات الأمونيوم الانفجارية والمغلفة بـ 7 % من نترو جليسيرين . إن الغلاف يتألف من مسحوق كلور البوتاسيوم . وميزات هذه المادة الانفجارية هي :

الكثافة 1.0 – 1.15 .

تمدد الكتلة الرصاصية 285 – 310 سم^3 .

معدل التفجر 3500 – 4000 م / ثا .

TABLE 151

POBEDITS

Properties	Pobedit PU-2	Pobedit VP-1	Pobedit No. 6	Pobedit VP-2
Density	1.00–1.10	1.15–1.30	1.00–1.10	1.15–1.30
Oxygen balance (%)	−0.53	+0.51	−0.14	+0.3
Lead block expansion (cm^3)	250–280	265–290	285–310	320–340
Transmission of detonation				
when dry (cm)	5–10	6–20	5–15	6–20
after storage in water (cm)	–	5–15	–	5–14
Rate of detonation (m/sec)	2800–3500	3200–3700	3500–4000	3800–4300
Heat of detonation (kcal/kg)	800	813	870	910

إن الجزء الانفجاري من الطلقة له قطر يبلغ 28 ± 0.5 ملم ويزن 132 ± 7 غ . وبالغلاف يبلغ قطره 36 ± 1 ملم ويزن 225 ± 15 غ .

إن انتقال الرقم الانفجاري من أجل الطلقة الكاملة هو 4 – 7 سم . كما أن Pobedit P - 8 لا يختبر فقط في هاون فولاذي في البهو الاختباري بل كذلك يعلّق بشكل حر في جو الميثان وبوجود غبار الفحم . إن الأمونيت رقم 15 هو مادة انفجارية مسموح بها وذات كثافة منخفضة وتحوي على 8 % من نترو جليسيرين . وميزاته هي :

الكثافة 0.7 – 0.8 . توازن الأكسجين – 0.03 % .

تمدد الكتلة الرصاصية 240 – 260 سم^3 . انتقال التفجر 3 – 6 سم .

معدل التفجر 1700 – 2300 م / ثا .

حرارة التفجر 800 كيلو كالوري / كغ .

وهناك بعدين لهذه المادة الانفجارية :

بقطر 31 – 32 ملم ووزن 150 غ .

وبقطر 36 – 37 ملم ووزن 200 غ .

TABLE 152

U.S.S.R. SULPHUR AMMONITS

Properties	Sulphur Ammonit No. 1	Sulphur Ammonit No. 2
Density	0.95–1.05	0.95–1.05
Oxygen balance (%)	−0.8	−0.5
Lead block expansion (cm³)	200–220	150–170
Transmission of detonation (cm)	5–8	4–7
Rate of detonation (m/sec)	2500–3000	2000–2500
Heat of detonation (kcal/kg)	720	600

المواد الانفجارية المسموح بها من أجل أغراض عدة :

في مناجم الكبريت : يستخدم كل من أمونيت الكبريت رقم 1 ورقم 2 . وهي تحتوي على 5 % من نترو جليسيرين . ويُوصى بها عندما يكون محتوى الكبريت للركاز (الخام) أدنى وأعلى من 20 % . وهذه الميزات معطاة في الجدول 152 .

في حقول الزيت (النفط) : إن أمونيت البترول هو متفجرات نترات الأمونيوم ذات المحتوى المنخفض من نترو جليسيرين (4 – 9 %) وكذلك فإن ميزاته معطاة في الجدول 153 .

TABLE 153

U.S.S.R. PETROLEUM AMMONITS

Properties	Neftyanoy Ammonit No. 1	Neftyanoy Ammonit No. 2	Water-proof neftyanoy Ammonit No. 3
Density	0.95–1.05	0.95–1.05	1.1–1.3
Oxygen balance (%)	−0.2	+0.1	−0.3
Lead block expansion (cm³)	220–230	230–250	220–240
Transmission of detonation when dry (cm)	5–8	5–10	3–7
after storage in water at a depth of 40 cm for 1 hr (cm)	–	–	2–5
Rate of detonation (m/sec)	2000–2500	2500–3200	2500–3200
Heat of detonation (kcal/kg)	634	690	700

ويُوصى بأمونيت البترول رقم 1 ورقم 2 عندما لا يكون هناك خطر من أبخرة البترول أو من البرول + الميثان .

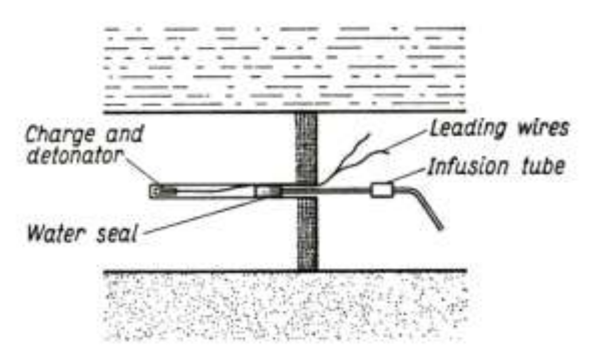
النسف الموحد (المشترك) والنقع المائي من أجل تكسير الفحم :

كخطوة أخرى ، في مجال العمل لخفض الخطر الذي اشتمل عليه استخدام المواد الانفجارية في المناجم ، أعيد صياغة وتقديم فكرة قديمة . فقد تقرر أن الأمان في الاستخدام قد يزداد بواسطة إحاطة الطلقة بطبقة من الماء (كأن يكون ذلك في عبوة ورقية ، دائرية بشكل مقطع عرضي) ومنذ عام 1876 اقترح هذه الطريقة MacNab كطريقة فعالة في مجال تقليل خطر اشتعال الغاز . تطبق طريقة النقع المائي في الضغط العالي في الفتحات والفوهات المثقوبة في سطح الفحم وذلك لتعدن الفحم في بعض مناجم Westphalian في عام 1914 وفي بعض المناجم في ويلز الجنوبية في عام 1942 . وبالإضافة لكون هذه الطرق آمنة بحد ذاتها فإنها إلى جانب ذلك تقلل من تركيز غبار الفحم وبشكل ملحوظ .

فقد أجرى Demelenn في بلجيكا اختبارات وتجارب على طلقات صغيرة من المواد الانفجارية وذلك باستعمال ضغط الغاز الذي يستعمل كقوة باعثة ومحرضة من أجل الحصول على النقع المطلوب . وبهذا يحدث اختزال وانخفاض ملحوظ في غبار الفحم (حوالي 40 %) .

بعد ذلك تم تقديم تقنية جديدة خاصة بالتفجير الطلقي "Shot - firing" وتعتمد على النقع النبضي " Pulsed infusion shot-firing " في بريطانيا . وقد استلزمت هذه التقنية تطوير وتحسين المواد الانفجارية الصادة للماء بشكل عالي . وقد اقترح أصلاً استخدام Polar Ajax ولكن كان قادراً فقط على تحمل ضغط الماء الذي يبلغ 20 ليبرة / إنش مربع وذلك لمدة أربع ساعات بينما القدرة على تحمل ما يفوق 800 ليبرة / إنش مربع من ضغط الماء كان أمراً مطلوباً ولازماً . وقد أوضح العمل المبكر أن سلفات الباريوم يزيد من حساسية مواد هلام نترو جليسيرين الانفجارية ، تحت الضغط العالي .

وهذه الميزة تم تطبيقها في الفحص الجيوفيزيائي ، وبذلك فقط مهدت المواد الانفجارية الموجودة حالياً والخاصة بالتنقيب بالطريقة الزلزالية الأساس لتطورات وتحسينات جديدة .



الشكل 158

وبالفعل فقد تم مادة انفجارية جديدة وهي Hydrobel من قبل Davidson-Haslam و Hancock (الجدول 154) . وقد أُستخدم المفجرات الكهربائية ذات النمط البحري (تحت البحر) من أجل الفوهات القصيرة (الشكل 158) ومفجر Cordtex من أجل الفجوات الطويلة (ما يزيد عن 150 قدم) وذلك لتفجير الشحنة .

TABLE 154

HYDROBEL

Nitroglycerine and nitroglycol	40.9–37.9
Nitrocellulose	3.0–1.0
Ammonium nitrate	21.0–19.0
Sodium chloride	28.1–26.1
Barytes	10.7–8.7
Chalk	1.0–0.1
Diammonium phosphate	0.8–0.1
Woodmeal	1.6–0.6
Acid Magenta	0.05–0.001
A. S. No. 2 (optional)	0.01–0.001
Volatile matter	2.0–0.0
Density	1.7
Power (in % of blasting gelatine)	48
Rate of detonation of unconfined explosive in 1¼ in. diameter cartridges (m/sec)	6000

إن صمامة التفجير Cordtex تتألف من جوف (لب) عالية الانفجار محاطة بطبقات نسيجية جُعلت صادة للماء بواسطة بلاستيك خارجي . ولزيادة الأمان يُغطى الصمام بتركيب من بلاتة baleta (وهو صمغ لزج جيد العزل) الذي يتألف سدس وزنه من كريوليت مطحون بشكل ناعم ودقيق .

إن التقنية الجديدة لتعدين الفحم تعتمد على تقديم الماء عندج ضغوط تتراوح من 100 إلى 400 ليبرة لكل إنش مربع . يرغم الماء بواسطة مضخة على الدخول إلى فوهة حشوة النسف التي تحمّل بالمادة الانفجارية Hydrobel ويسد بإحكام بواسطة الدك أو الحشو .

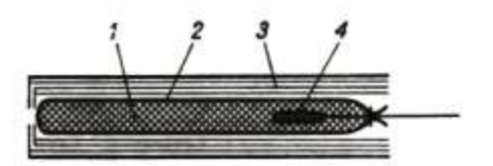
إن هذه التقنية من أجل الحصول على الفحم بواسطة النسف المتحد (المشترك) والسكب المائي تقلل من الحاجة للقطع السفلي . ومن المعروف أن القطع الكلي يكون مؤولاً وبشكل كبير عن تشكل غبار – الفحم .

تقلل الأخطار بشكل ملحوظ بواسطة ترطيب غبار الفحم وذلك قبل أن علّق في الهواء . وبالإضافة إلى خفض سمية الأدخنة ، فإن بعضاً من هذه المكونات السميّة مثل N_2O_4 تكون ذوابة في الماء .

" المواد الانفجارية الأكسوجينية السائلة

إن Oxy Liquits هي عبارة عن مواد انفجارية مؤلفة من مواد قابلة للاشتعال مشرّبة بالأكسجين السائل . وقد ابتكرها Linde ، وحُضرت أصلاً بواسطة تشريب هذه المواد مثل أسود الكربون ، نشارة الخشب ... بالهواء السائل . إن مثل هذه الخلطات من الصعب تفجيرها وذلك كما بدا لاحقاً بسبب عدم قدرتها على امتزاز كمية كافية من السائل وبالتالي فإنها لا تحتوي على كمية كافية من الأكسجين . بعد ذلك تبدأ إضافة المواد ذات الميزات والخواص العالية الامتزاز ، مثل الفحم المنشط أو مواد الامتزاز غير القابلة للاشتعال مثل Kieslguhr .

إن الميزة السيئة المتعلقة باستخدام الهواء السائل هي أنها تحوي عادة على أقل من 33 % من الأكسجين الذي لا يكون كافياً دوماً من أجل الاشتعال الكامل بالإضافة إلى أن تركيب الهواء السائل يخضع لتغير مستمر عند التخزين . ويحل محل الهواء السائل نسبة 98 % من الأكسجين السائل . إن طلقة من Oxy liquit موضحة في المقطع الطولي في الشكل 159 .



الشكل 159

يُحتوى المزيج القابل للاشتعال الماص (1) في عبوة قطنية أو ورقية (2) بقطر 30 – 50 ملم . (إن استخدام أقطار أصغر لا يوصى بها وذلك لأن الطلقة تخسر بسرعة الأكسجين بواسطة التبخر) تُوضع العبوة التي تحوي المزيج القابل للاشتعال ضمن غلاف ذو جدران مضاعفة (3) مصنوع من ورق مقوى عادي ومجعد والذي يصلب أو يقوي الطلقة ويؤلف بذلك عازل حراري . يبلغ القطر الخارجي للطلقة + الغلاف 35 – 60 ملم وطوله 300 ملم . وفي طلقات الاشتعال تتضمن العبوة الداخلية مفجراً مع صمام كهربائي (4) كما أن صمامات الأمان لا يمكن اشتعالها وتفجيرها في مناجم الفحم وذلك خوفاً من انتشار الانفجار الذي قد ينشأ من إشعال شرارة صمام الأمان أو إشعال الزفت المصهور والذي يعزل ضفيرة صمام الأمان . وقبل إشعال الطلقات المحضرّة تغمس في وعاء Deware الحاوي على الأكسجين السائل . تمتص الطلقة الأكسجين وتغوص تدريجياً فيه ، وبعدها تصبح الطلقة الانفجارية جاهزة للاستخدام (يستمر التشرب لمدة حوالي 20 دقيقة) . توضع الطلقات المحضرّة في داخل فوهة حشوة النسف (واحدة من هذه الطلقات يجب أن يكون لها مفجر بصمام كهربائي) والإجراءات التالية أو اللاحقة تكون روتينية . والطلقة يجب ألا تشتعل في أقل من

10 – 15 دقيقة (وذلك الاعتماد على تركيب الطلقات) وذلك بعد أن يؤخذ أكسجين الطلقات . إن كفاية Oxy liquites تعتمد على :

1 – تركيب المادة الماصة (القابلة للاشتعال) .

2 – كمية الأكسجين الممتص .

3 – الزمن منذ لحظة بدء التشرب بالأكسجين إلى لحظة الإطلاق .

4 – الخسارة بسبب تبخر الأكسجين .

تركيب الكتلة القابلة للاشتعال :

إن قوة Oxy liquites يعتمد على تركيب المادة الماصة .

وإن D – Oxy liquites هي مواد انفجارية قوية جداً وذات تأثير يشابه تأثير الديناميت . إن A - Oxy liquites لها تأثيرات مساوية لتأثير متفجرات نترات الأمونيوم . كما أن P - Oxy liquites يكون له مفعول وتأثير بطيء نسبياً بتأثير المسحوق الأسود .

TABLE 155

D OXYLIQUITS

Properties	Absorbent				
	Karben*	Carbon black	Cork dust	Woodmeal	Peat
Density of prepared explosive	1.04	0.72	0.63	0.82	0.53
Heat of explosion (kcal/kg)	2180	1995	1660	1535	1670
Gas volume (V_0, l./kg)	615	535	700	700	700
Calculated temperature of explosion (°C)	5750	6500	4195	4095	4385
Lead block expansion (cm³)	535	530	510	450	485
Rate of detonation in the open, m/sec)	4760	4680	3300	3610	3275

* Alias "Kupren" – absorbent obtained by the polymerization of acetylene on a copper catalyst at temperatures 200–280°C.

ويقدم Kast و Haid أرقاماً لتأثير المادة الماصة على الميزات الانفجارية لبعض Oxy liquites (الجدول 155) . إن المواد الانفجارية المذكورة في الجدول 155 هي من نوع D-Oxyiliquites القوية جداً ، وقد تنخفض قوتها بواسطة إضافة مواد تبريد خاملة مثل : كلور الصوديوم ،والـ Kieselguhr …

إلخ . وبهذا يستحصل على مادة انفجارية ذات تأثير مشابه لمتفجرات الفحم مثل :

البترول	12 % .
أسود الكربون	63 % .
Kieselguhr	25 % .

يكون لـ Oxy liquit هذا معدلاً انفجارياً يبلغ 3430 م / ثا . وإذا ما ازدادت أو توجب زيادة قوة Oxy liquites من أجل الحصول على مواد انفجارية خاصة بالصخور ، يمكن الوصول لهذا بواسطة إضافة الألمنيوم . إن المزايا السيئة الخاصة بخلطات من الأكسجين السائل مع مواد قابلة للاشتعال ، تكمن في حساسيتها العالية للاحتكاك والارتطام . وهذه الميزة تعتمد بشكل كبير على تركيب المادة القابلة للاشتعال المستخدمة . كما أن Oxy liquites الحاوي على نشارة الخشب يظهر حساسية منخفضة ، بينما Oxy liquites الحاوي على هيدروكربون (مثل النفتالين) أو الزفت أو النفط تكون أكثر حساسية .

استخدمت المواد الانفجارية ذات الأكسجين السائل في بولندا في بعض مناجم Upper Silesian خلال فترة ما بين الحربين . ولزيادة أمانها ، استخدمت الطلقات التي اخترعها Badowski والتي تتألف من 35 % من نشارة الخشب و 65 % من كلور الصوديوم .

كذلك تم تقديم قطعة اسطوانية من الثلج إلى أسفل فوهة حشوة النسف . وقد أدخلت مطفأة في فوهة حشوة النسف وهذا الأمر في الحقيقة يعطي أماناً أكبر نحو غبار – الفحم .

كمية الأكسجين الممتص :

إن تأثير محتوى الأكسجين الممتص بواسطة الكتلة القابلة للاشتعال في الحالة السائلة على القوة الانفجارية يمكن تمثيله في الجدول 156 .

TABLE 156

Oxygen content in liquid phase %	Lead block expansion cm^3
35	no explosion
40	9
50	30
55	147
98	384

إن كمية الأكسجين الممتص بواسطة مواد متنوعة قابلة للاشتعال ، ومن أجل المقارنة ، هي لكمية اللازمة من أجل اشتعال المادة وهي كذلك موضحة في الجدول 157 .

TABLE 157

Combustible substance	Amount of oxygen adsorbed by 1 g of the substance, g	Amount of oxygen required for combustion of 1 g to CO_2+H_2O, g
Sawdust	2.4	1.37
Cotton	3.0	1.18
Carbon black	2.3	2.7
Charcoal	2.67	2.67
Kieselguhr	3.0	

الخسارة بسبب تبخر الأكسجين :

إن الزمن الذي ينقضي من لحظة إزالة وإعادة الطلقة من وعاء Dewar حتى لحظة الإطلاق Shot firing يؤثر على المادة الانفجارية شكل ملحوظ وذلك لأنه يضعف مع خسارة للأكسجين . بالإضافة إلى أن كمية ملحوظة من أحادي أكسيد الكربون السام قد تنبعث عند الانفجار . يجب بذل جهود ممكنة أكبر لتقليل من تبخر الأكسجين وهذا يبدأ مباشرة بعد إبعاد الطلقة من السائل .

إن معدل التبخر يعتمد على نموذج المادة الماصة المستخدمة وعلى العزل وكلما كان السطح النوعي كبيراً للمادة الماصة ، كلما حدث تبخر أقل مثل الفحم النباتي وأسود الكرون ذات السطح الكبير جداً ، التي تعطي مادة انفجارية يخسر

الأكسجين وذلك هو الأمر بالنسبة للقوة الانفجارية ولكن بطء شديد . ومن جهة أخرى ، فإن نشارة الخشب تخسر الأكسجين بسرعة كبيرة جداً وذلك لأن الأكسجين يُمتص بضعف نوعاً ما . كما أن معدل التبخر للأكسجين يعتمد كذلك على قطر الطلقات وعلى الحشو (الدك) .

وفي الاتحاد السوفيتي ، تستخدم مادة ماصة ذات cane مطحونة وذلك لأنها تمتلك ميزات امتصاصية جيدة جداً . إن العلاقة بين معدل تبخر الأكسجين من طلقات cane ، أقطارها ونمط الحشو موضح في الجدول 158 .

TABLE 158

Diameter of charge and mode of stemming	Time of evaporation to give combustion	
	to CO_2	to CO
32 mm in the open	10 min	18 min
180 mm in the open	42 min	70 min
180 mm in the shothole	4 hr	7 hr

إن طلقات من Oxy liquit بقطر 33 ملم والحاوية على أسود الكربون (الكثافة تكون حوالي 0.3) تعطي اشتعالاً كاملاً لـ CO_2 وفي غضون 5 دقيقة بعد الإبعاد عن الأكسجين السائل كما أن لها قوة تكون أعلى بمقدار 15% من قوة الديناميت المعياري (القياسي) وفي غضون 25 دقيقة تبلغ قوتها أدنى بمقدار 35 % من قوة الديناميت .

إن مزيجاً من Kieselguhr والبترول وبنسبة تتراوح من 60 إلى 40 ، تكون قوته أدنى بمقدار 10 % من قوة الديناميت وبمعدل تفجيري تقريبي يصل إلى 3000 م / ثا ، وبعد مرور 45 دقيقة تنخفض قوته إلى حد أدنى من قوة الديناميت بمقدار 45 % .

إن خسارة الأكسجين بسبب التبخر لا يؤثر بشكل خاص على معدل التفجر للمادة الانفجارية وبالنسبة لـ Oxy liquit الفحم النباتي على سبيل المثال ، (Kast و Haid) فقد أعطيت الأرقام التالية :

معدل التفجر	بعد .
4930 م / ثا	3 دقيقة .
4670 – 4750 م / ثا	6 دقيقة .
4780 م / ثا	10 دقائق .

إن الهبوط في معدل التفجر يكون غير هام . وعلى الرغم من النقص والعيب الناشئ عن الحاجة للسرعة ، فإن الخسارة في القوة التي يكون سببها تبخر الأكسجين لها ميزة كبيرة .

وفي حالة عدم الاشتعال تخسر الطلقات غير المشتعلة قوتها الانفجارية في غضون بضع ساعات ، وبهذا تثقب فوهة حشوة النسف ثانية في نفس المكان .

أما الميزة الأخرى لـ Oxy liquits فهي تكمن في أمانها الذي تتمتع به أثناء النقل ، ويحضر وتصنّع المواد الانفجارية في المكان وذلك قبل استخدامها مباشرة .

إن أحد عيوب هذه المواد كما ذكرنا سابقاً ، يكمن في حقيقة أن المادة الانفجارية التي فقدت الكثير من الأكسجين ، قد تعطي دفعاً للكمية لا بأس بها من أحادي أكسيد الكربون السام عند التفجر .

بعض التطبيقات السلمية للمواد الانفجارية

من بين التطبيقات المتنوعة للمواد الافنجراية ، هناك الاستخدامات الهندسية مثل : بناء الطرق والأنفاق ، تنظيم المرافئ والأنهار و Water front ... إلخ ومؤخراً أضيفت المتفجرات في مجال العمل بالمعادن إلى قائمة الاستخدامات السلمية للمواد الانفجارية .

والتطبيق الآخر هو في التنقيب الجيولوجي بواسطة طرق سيزموجران (أي مرسمة الزلزال) والتي تستخدم كثيراً في أثناء البحث عن مصادر تحت الأرض لسوائل مثل : الزيت .

الفصل السادس

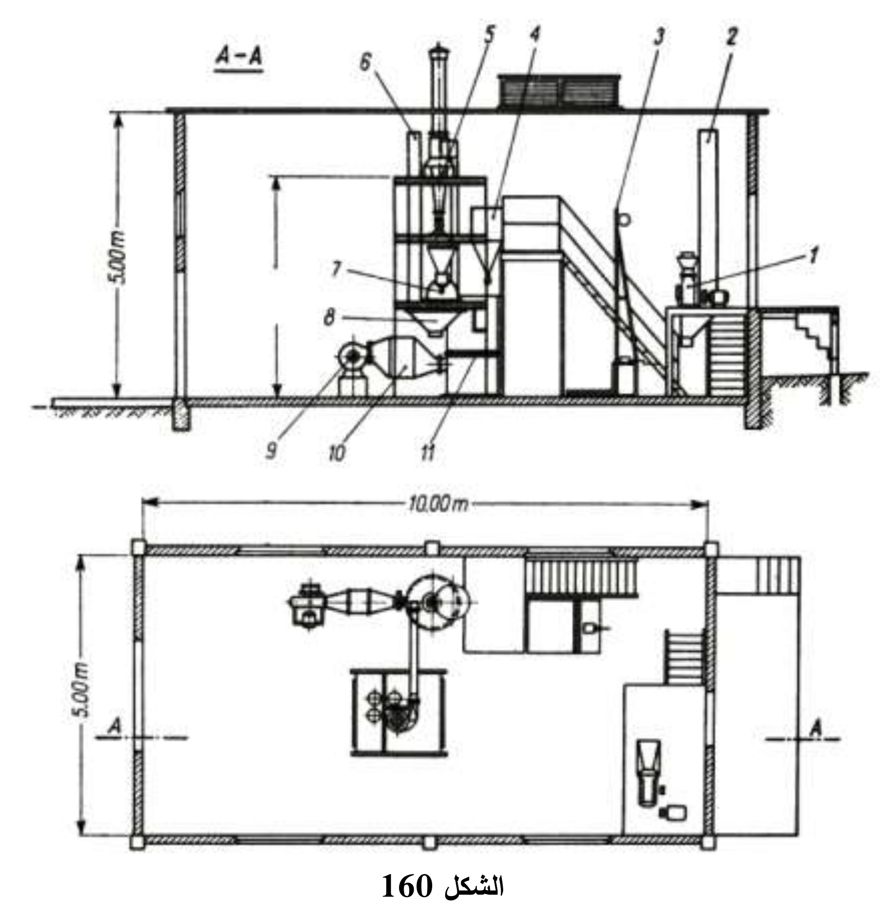
تصنيع المتفجرات التعدينية

تصنيع متفجرات نترات الأمونيوم

المواد الخام :

إن ميزات ومقاييس النقاوة لنترات الأمونيوم ، وهو المكون الأساسي لهذه الخلطات ، قد درست قبلاً وكذلك هو الحال بالنسبة لنقاوة نترات البوتاسيوم , كما أن المكونات الأخرى يجب أن تواجه مستلزمات ومتطلبات النقاوة العالية المطلوبة في المنتجات التجارية . إن نوعية المادة الانفجارية تعتمد إلى حد كبير على تناسق وانسجام المزيج أي على طحن المكونات وعلى خلطهم . كما أن التحضير الحذر للمكونات يعتبر متطلباً هاماً وضرورياً ولذلك فإن المطاحن من النموذج المفتت هي الأنسب لهذا الغرض (من نموذج Perplex Excelsior ... إلخ) ، وفي أحيان كثيرة تجفف المكونات قبل الطحن ، وتجفيف المكونات غير الانفجارية مثل الأملاح ماعدا نترات الأمونيوم يكون مباشراً ، وعادة ما يتم ذلك بواسطة مجففات ذات رفوف عادية مسخنة من الأسفل بواسطة تصعّد الهواء الدافئ (التصعيد : هو انتقال الحرارة بالحمل في اتجاه رأسي) وبما أن الأملاح تصبح متكتلة عند التجفيف ، فإنها لذلك تغربل إن كان ذلك ضرورياً وتسحق بين الدلافين قبل الغربلة . ولمنع الأملاح المسترطبة (مثل نترات الصوديوم ، كلور الصوديوم) من امتصاص الرطوبة ، يحتفظ بدرجة الحرارة 25 – 30 ° م في المبنى . كذلك تم تقديم المجففات التي تعتمد على مبدأ fluid - bed مؤخراً . وتعطي الأشكال 160 – 161 تمثيلاً بيانياً لنترات الصوديوم ومجففات fluid - bed لمسحوق الخشب .

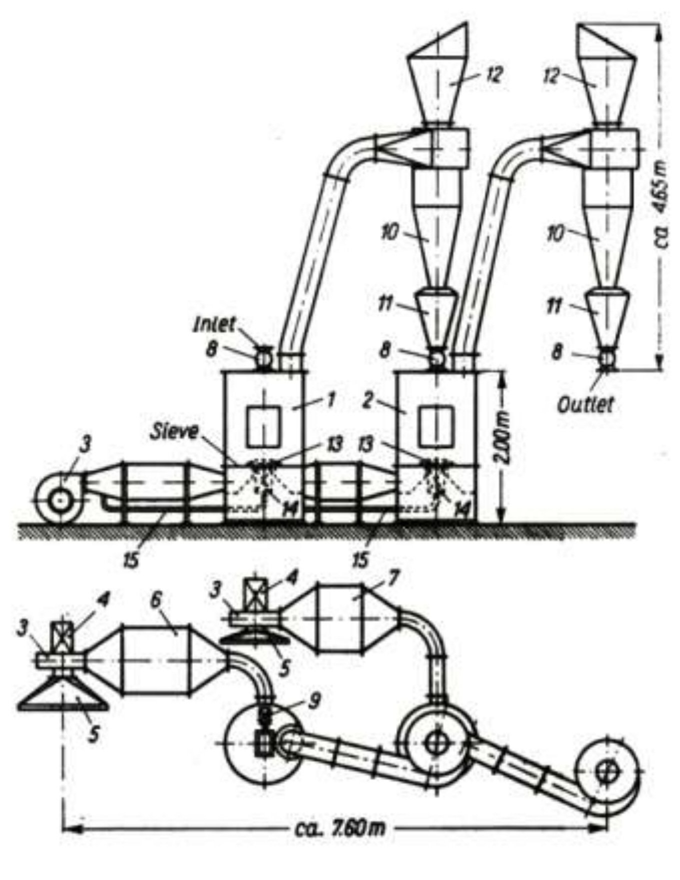
قد تجفف كذلك نترات الفضة في نفس المجففات . وبما أن الكميات الكبيرة جداً من هذه المادة تعالج في المصانع ، فإن استخدام المجفف ذو المردود الأعلى يكون ضرورياً . إن الحساسية المنخفضة جداً لنترات الأمونيوم اتجاه الارتطام والاحتكاك تسمح باستخدام تقنية آلات فولاذية .



الشكل 160

إن مجففات متنوعة من نموذج الاسطوانة تكون شائعة ومعروفة . والمثال المطابق عن المجفف الاسطواني موضح في الشكل 162 . وضمن هذا الترتيب والتناسق تمر المادة عبر المطحنة إلى ناقل رافعي والذي يحملها إلى نهاية المجفف . يحرك ناقل لولبي الشكل داخل الاسطوانة المادة عبر المجفف . يمتص الهواء الساخن (60 – 80 °م) من الأعلى بواسطة مروحة .

تسكب المادة المجففة إلى اسطوانة الغربلة . والكتل المتشكلة خلال التجفيف يعاد تدويرها إلى المطحنة والمجفف . كذلك تستخدم المجففات الدوارة (الشكل 163) والمجففات ذات الرفوف shelf من نموذج Schielde . كما أن المجففات الحديثة fluid - bed تستخدم بكثرة اليوم . والتمثيل البياني لمثل هذه المجففات معطى في الشكل 164 والمخطط العام مبين في الشكل 165 .



الشكل 161

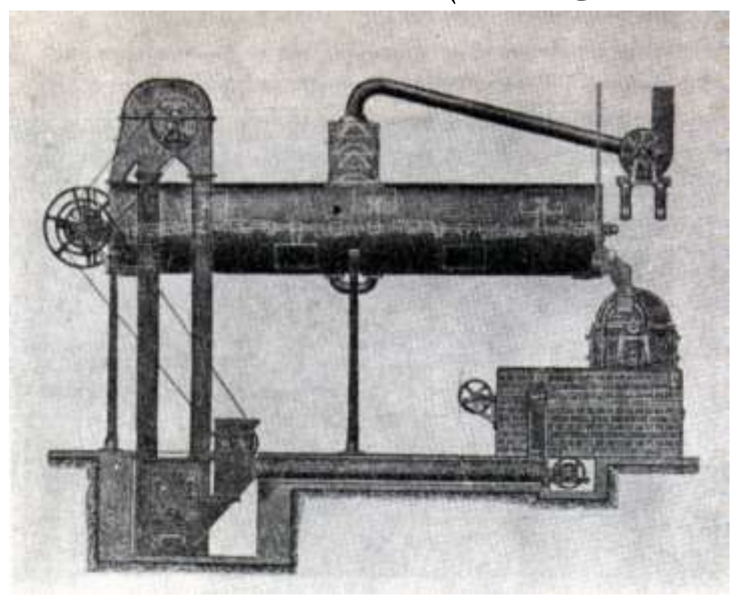
خلط المكونات :

هناك طرق مختلفة للخلط والمزج . وهي تعتمد على الطرق التقليدية لمصنع ما أو بلد ما وعلى المكونات التي تؤلف الخليط . حيث تمزج المواد الانفجارية الحاوية على نترو جليسيرين بشكل مختلف عن خلط المواد الانفجارية بدون نترو

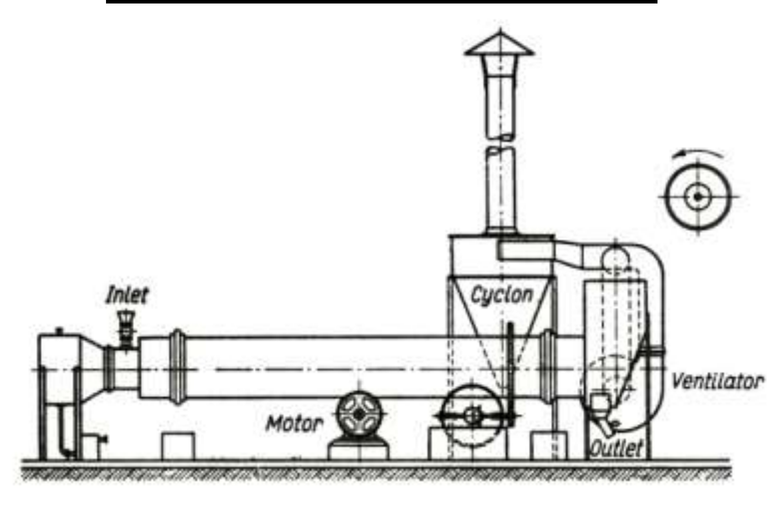
جليسيرين وعادة ما تمزج متفجرات نترو جليسيرين على مرحلتين تمزج المكونات باستثناء نترو جليسيرين وبعد ذلك يضاف نترو جليسيرين في خلاط مختلف .

خلط المكونات بدون نترو جليسيرين :

يمكن أن تمزج هذه المواد إما على البارد أو على الساخن . فإن مزجت على البارد ، تجفف المكونات بشكل متناسق وتطحن إما في اسطوانات حديدية ذات كرات خشبية أو في آلات عجن من نموذج Werner - Pfliederer (الأشكال 206– 207 – 208) . وتمزج لمدة ساعة تقريباً . وفي فرنسا تستخدم الرحى الحديدية بشكل شائع وهي ذات تركيب مشابه للتركيب الخاص بتصنيع المسحوق الأسود (الشكل 94) . وفي الرحى الحدية لا تمزج فقط المادة الانفجارية وتطحن بل كذلك تسحق . وبهذا يمكن التوصل لكثافة أعلى والتي تعتبر ميزة هامة عندما يراد منها الاستخدام لأغراض عسكرية (صنع Amatd 80 / 20 من أجل ملئ الطلقات) .



الشكل 162



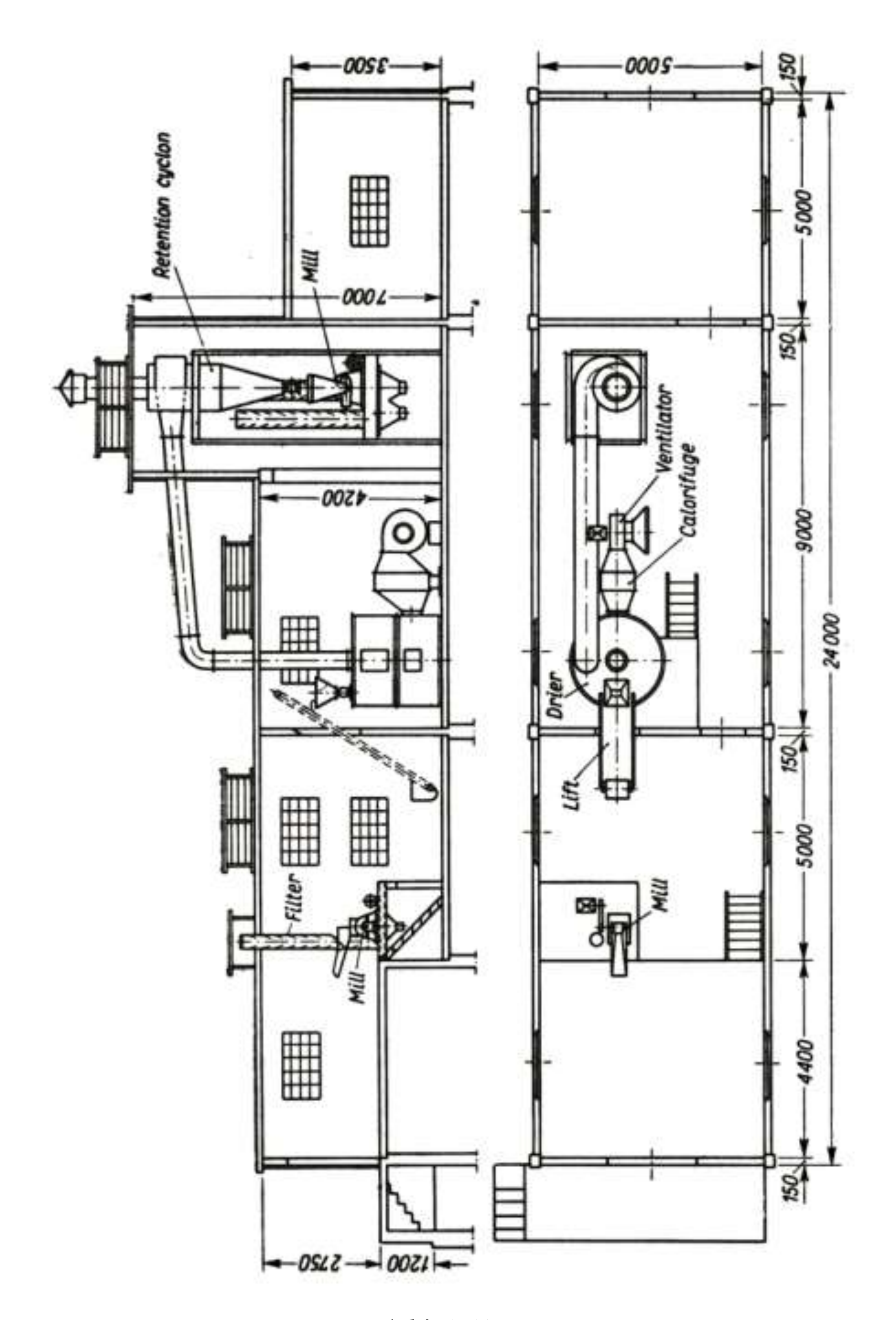
الشكل 163

إن الخلط في رحى حدية جعل من الممكن الحصول على معدل عالي من التفجر والذي يكون ذو أهمية من أجل متفجرات الصخور وكذلك خلطات نترات الأمونيوم المعدّة من أجل أغراض عسكرية .

فعلى سبيل المثال : مادة Schneiderite المؤلفة من خليط من نترات الأمونيوم وثاني نترو نفتالين تمزج في رحى حدية على دفعات وزن كل منها 60 كغ .

يستغرق الخلط لمدة 40 دقيقة وبما أنه من الضروري حماية نترات الأمونيوم من امتصاص درجة حرارة رطوبة الجو والتي تقارب الدرجة 30 °م ، لذا يجب الاحتفاظ بالمادة وتجفيفها إلى حوالي 0.4 % من محتوى الرطوبة . يمكن لزوج من الرحى الحدية أن تصنّع 1500 كغ من Shneiderite في غضون 24 ساعة . وإن توجب استخدام المادة الانفجارية من أجل ملئ الطلقات وبهذا فإنها تتطلب كثافة ملحوظة ، والطلقة من الرحى الحدية ، تغربل عبر غربال شبكي 5 ملم ، أما الحبيبات الخشنة فإنها تضغط في ضاغط هيدروليكي (60 كغ / سم^2) بينما يعاد دوران الحبيبات الأدق مع الغبار إلى الرحى الحدية . إن طبقة المادة الانفجارية التي يتوجب ضغطها يجب أن تحقق كثافة بمقدار 6.5 ملم في

نهايــة

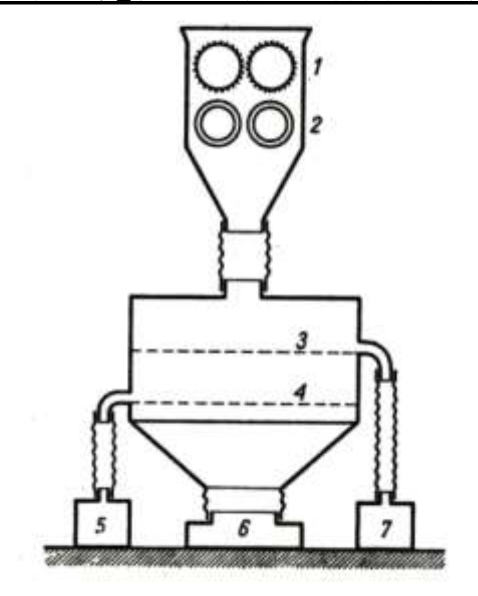


الشكل **164**

العملية . يتم تكسير الأقراص المضغوطة من الماد الانفجارية في مطحنة Corningوالتي يظهر بناؤها وتركيبها في الشكل 166 . بعد المرور عبر دلافين التكسير (1) و(2) تمر المادة عبر كم جلدي وذلك لغربلة (3) (الذي يكون قطر ثقوب شبكته 13 ملم) . و (4) (الذي تكون قطر ثقوب شبكته 6 ملم)



الشكل 165



الشكل 166



الشكل 167

تؤلف المادة ذات الحجم الصحيح من الحبيبات 50 % من كامل الكمية . كما أنها تجمع في مستقبل (5) بينما يعاد دوران الغبار من العبوة (6) والحبيبات الخشنة من الوعاء 7 إلى الرحى الحدية .

إن Schneiderite المستحصل عليه بهذه الطريقة له وزن نوعي يبلغ 1.5 – 1.6 وعدد الحبيبات لكل كيلو غرام يبلغ 1500 – 2000 ، بينما يبلغ معدل التفجر تقريباً 4500 م / ثا . يمكن ضبط المزج الساخن إما في عجانات من

نموذج Werner Pfleiderer ذات الغلاف التسخيني أو في خلاطات قرصية (الشكل 167) وهذه الخلاطات تتألف من صفيحة مستديرة من النحاس ، النحاس الأصفر أو البرونز بقطر يبلغ تقريباً 2ملم ، ذات حواف محدبة والتي تسخن بالماء الساخن إلى درجة حرارة تبلغ تقريباً 80 – 90 °م . تمزج المادة بصفيحة برونزية وتعجن باسطوانة (دلفين) برونزية .

تبدأ العملية في العجانات أو آلات الخلط القرصية بمزج كل المكونات ، ماعدا تلك التي تثير حساسية الخليط للارتطام أو الاحتكاك مثل : بيركلورات البوتاسيوم أو الأمونيوم . يصب TNT المنصهر أو أي مركب نترو آخر ، ويحرك الكل بحذر ويبرّد بينما يستمر التحريك . وفقط عندما تنخفض درجة الحرارة إلى الدرجة 40– 50°م ، تضاف مادة بيركلورات . وعندما تبرد المادة إلى الدرجة 25 – 30 °م ، تحرك لمدة زمنية محددة وبعد ذلك يفرّغ وينقل في صناديق من المعدن الصفحي أو الصناديق الخشبية إلى المخزن .

وعادة ما يأخذ ذلك وقتاً طويلاً (3 – 4 ساعات) وذلك لتبريد المزيج وخاصة عند تشغيل العجانات ، ولذا فقد تبنت بعض المصانع طريقة أكثر اقتصادية من أجل المزج وذلك عن طريق التحضير بشكل منفصل مزيجاً من نترات الأمونيوم (على الساخن) حيث يخلط جزأين منه مع جزء واحد من TNT ويدعى المزيج باسم " Triamon " . تخزن كمية محددة من هذا المزيج في درجة حرارة ما بين 25 – 30 °م ، ويتوجب استخدامها على البارد وذلك كلما دعت الحاجة لتحضير المنتج النهائي وذلك بواسطة واحدة من الطرق المذكورة أعلاه .

وقد قام كل من Medard و Le Roux بفحص تأثير العديد من طرق الخلط على ميزات نترات الأمونيوم (Explosif du type N) وقد وجدا أن المزج في مطاحن من نوع الحرى الحدية الثقيلة يعطي متفجرات ذات حساسية عالية ومعدل انفجار أكبر من نفس المتفجرات الممزوجة في عجانات من نموذج -Werner

Pfleiderer يمكن التوصل للاختلاف والتباين من خلال الجدول 159 الذي يشير إلى المتفجرات N رقم 31 (انظر الجدول 119) .

TABLE 159

	Mixed	
	in kneaders	in edge-runners
Density	0.95	1.00
Sensitiveness to initiation in grammes of fulminate		
at density 1.00	0.30	0.25
1.30	2.00	0.50
1.50	no detonation	0.80
Transmission of detonation (cm)		
at density 1.00	6.5	8
1.30	0.5	4
Rate of detonation (m/sec)		
at density 1.00	3350	3900
1.30	3690	4800

إن الخلط سواء أكان على الساخن أو على البارد أو على الساخن بالتبادل له ميزة Over mixing وذلك فقط على البارد بحيث تغطى بلورات نترات الأمونيوم بطبقة من مركب النترو وذلك بسبب التماس مع TNT المصهور أو DNT والذي يخفض بشكل ما استرطابيتها ،كما أن الخلط على الساخن يتطلب ضبطاً حذراً لدرجة الحرارة وذلك بينما تترك المادة الانفجارية العجانة أو الخلاط بعد أن تبرد .

ودرجة الحرارة هذه يجب أن تكون تحت أية ظروف أعلى من درجة حرارة التبدل في الشكل البلوري لنترات الأمونيوم أي +32.1°م من أجل المادة النقية . وإن كان للمادة الانفجارية درجة حرارة أعلى من +32°م وذلك بعد أن تترك العجانة ، فإن التغير في الشكل البلوري قد يسبب تشكل الأقراص في مراحل لاحقة من التصنيع أي في الصناديق أو (في أسوأ الحالات) في الطلقات الورقية . إن تشكل الأقراص خلال مرحلة التخزين ليس بذي أهمية عظيمة ، باستثناء الغربلة الإضافية والتي يحتاج إليها ومن جهة أخرى فإن تشكل الأقراص في الشحنات النهائية يكون أكثر أهمية وذلك لأن الطلقات من المادة الانفجارية المقساة ليست

ملائمـة للاسـتخدام وذلـك لأن حساسـيتها للانفجـار تضـعف وتفسـد ويكـون مـن الصعب تقديم المفجرات إليها .

خلط المكونات مع نترو جليسيرين :

تمزج متفجرات نترات الأمونيوم الحاوية على 4 – 6% من نترو جليسيرين على مرحلتين : الأولى تمزج فيها كل المكونات ماعدا نترو جليسيرين بواسطة واحدة من الطرق المذكورة أعلاه .

وثانياً ، يضاف نترو جليسيرين في درجة حرارة 30 – 32 °م ويحرك بحذر وحرص . كذلك يمكن أن يتم الخلط في الدرجة 40°م وينتهي في الدرجة 30 °م . إن التغير في درجة الحرارة يكون لازماً ومطلوباً من أجل السبب المعطى أعلاه . كما تم الخلط مع نترو جليسيرين إما في عجانة من نموذج Werner-Pfleiderer (الشكل 206) أو من نموذج Draise (الشكل 173)

تشكيل الطلقات " Cartridging " :

يتم تحميل متفجرات نترات الأمونيوم ذات الجريان الحر في علب الطلقات وعادة ما يبلغ قطرها 32 ملم وغالباً ما تكون مصنوعة من ورق البارافين . وتعلب الطلقات يدوياً أو تصنّع بواسطة آلات Hesser (والتي يتم فيها عد الطلقات ومعالجتها بالبارافين في الحال) . أو في آلات Niepmann الشكل (179) وعادة ما تعطي الطقات وزن 100 و 50 غ .

وبالنسبة للتحميل ، فعادة ما تستخدم آلات ، تصب فيها المادة الانفجارية في داخل قمع مثبت بلولب تدوير والذي يدفع المادة الانفجارية باتجاه فوهة القمع الذي يُوضع عنده ظرف الطلقة الورقي . وهناك لولب تدوير آخر يغذي ويلقم المادة الانفجارية إلى ظرف الطلقة . وبعد ملئ النهاية المفتوحة من ظرف الطلقة (الشكل 168) .

المعالجة بالبارافين والتغليف :

سابقاً كانت علب الطلقات مصنوعة من ورق غير معالج بالبارافين وقد كانت تعالج بالبارافين بعد ملئها وذلك بغمسها في البارافين المصهور أو شمع الليغينت (شمع مونتان) أو مزيج من الاثنين . فقد كان يفضل استخدام مزيج من البارافين مع القلفونية بنسبة 70 / 30 – 90 / 10 على استخدام البارافين لوحده . كما يجب ألا تتجاوز كمية الغطاء 2.5 غ لكل 100 غ من المادة الانفجارية . وقد وجد أن البارافين قد يتغلغل بعمق في داخل الطلقة ويزيل حساسية المادة الانفجارية ، كما أن البارافين قد يثير ويحرض تغيراً في شكل البلورة في نترات الأمونيوم ويؤدي بالطلقة لأن تتصلب وتتقسى لذلك فقد حرم استخدام هذه الطريقة اليوم .

واليوم تتم معالجة علب الطلقات بالبارافين قبل ملأها . لذلك فإن الطلقات المحضرّة توضع داخل صناديق من الورق المقوى ، وتلف بالورق وتعالج بالبارافين مع كامل الصندوق . وعادة ما يحتوي الأخير على 2 – 2.5 كغ من المادة الانفجارية . وللمساعدة في تحديد وتعين المواد الانفجارية حسب أمانها ، ولتجنب أخطاء جادة وهامة ، تغلف الطلقات بألوان مختلفة .

وهي في **بولندا** حسب التالي :

متفجرات الصخور – حمراء .

متفجرات الفحم – زرقاء .

المتفجرات المسموح بها – لون كريمي .

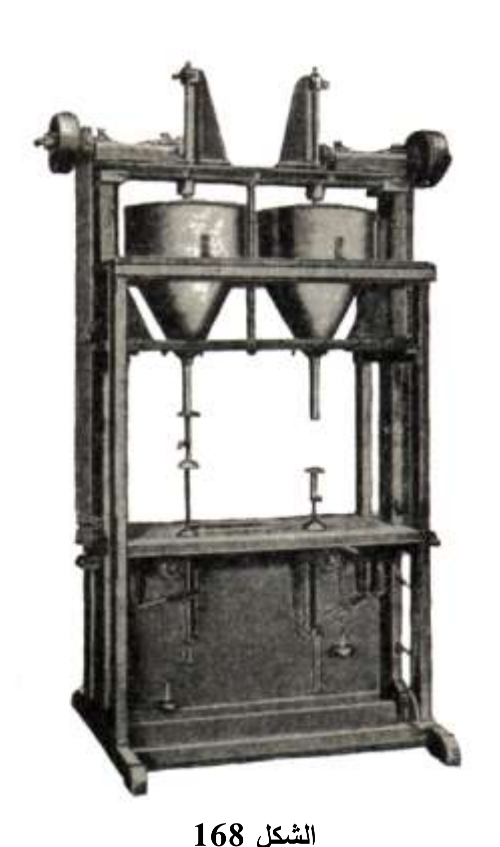
المتفجرات الخاصة المسموح بها – لون كريمي – ذات شريطين بلون أسود وشريط حافّي أسود اللون .

في الاتحاد السوفيتي :

المتفجرات المقبولة من أجل مناجم الحفرة التعدنية المكشوفة لها طلقات مغلفة بورق أزرق .

المتفجرات المسموح بها من أجل المناجم غير الغازية وغير الغبارية – حمراء .

المتفجرات الخاصة بالصخور المقبولة من أجل المناجم الغازية والغبارية ـ أزرق .
متفجرات الفحم والصخور المسموح بها من أجل المناجم الغازية والغبارية ـ أصفر .
المتفجرات المقبولة من أجل مناجم الكبريت – أخضر .



الشكل 168

خلطات نترات الأمونيوم وزيت الوقود (AN . FO)

لقد استخدمت طرق عديدة من أجل مزج نترات الأمونيوم مع زيت الوقود في مواقع الحفرة التعدينية المكشوفة . وقد كان البعض منها بدائية وتتألف ببساطة من إضافة زيت الوقود إلى صندوق من بولي إيثيلين يحتوي على نترات الأمونيوم ويسمح للمزيج أن يتوقف لفترة طويلة تسمح لنترات الأمونيوم أن يُنقع بالزيت . بعد ذلك يصب المزيج في فوّهات حشوة النسف العمودية وهناك طريقة أخرى والتي تتألف من شحن فوهة النسف بكمية محددة من نترات الأمونيوم وصب كمية

مقاسة من الوقود فيها عبر القمع . وعلى الرغم من أن هذه الطرق لا تتطلب أية معدات خاصة فإنها غير قادرة على منح نتائج متناسقة ومتجانسة وموثوقة .

بعض المستخدمين والمستثمرين نظموا مصنعاً تم فيه تحضير الخليط AN - FO ، والمغلفة في ورقة ذات جدران متعددة أو صناديق من بولي إيثيلين وتخزن حتى تنقل من قبل شاحنات الشركة إلى المنجم أو المقلع . وقد كانت إجراءات الخلط والتعبئة حسب التالي :

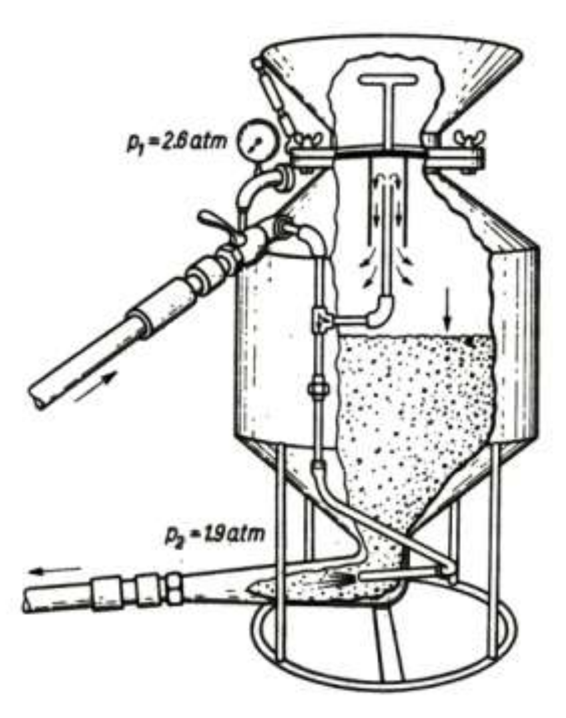
تفرغ بالإحالة نترات الأمونيوم . في قادوس من المعدن الصفحي والذي يبلغ حجمه تقريباً 4 × 4 × 4 قدم ذو القعر المنحدر والذي يغذي أنبوباً بقياس 1.5 إنش ، الذي يحرك من خلاله مثقاب ، يدار بواسطة محرك كهربائي عبر بكرات مخفضة . إلى حوض أصفر يرش فيه الزيت . يضبط تدفق الزيت بواسطة صمام يشغل يدوياً. وهناك مسافة قصيرة وراء النقطة التي يضاف فيها الزيت ، كما أن المثقاب يفرغ في قادوس المرفاع الذي يرفع المزيج إلى أعلى القادوس الذي يبلغ حجمه 5 × 5 × 5 قدم . إن قمة هذا القادوس تكون مرتفعة عن الأرضية بمقدار 10 قدم . وفي أقل هذا القادوس ، هناك أربعة أنابيب ملئ، تغلق بواسطة صمامات انزلاقية بسيطة ، والتي تضبط تدفق وجريان المزيج في داخل العبوات .

وعادة يعاد تعبئة المزيج في صناديق ورقية ذات جدران متعددة والتي يتم فيها تلقي نترات الأمونيوم أو في أنابيب من بولي إيثيلين : إن الخياطة والختم الحراري والـ tying كلها أمور متاحة من أجل إغلاق وختم عبوات المادة الانفجارية .

وقد كان هناك حريقاً بعد الإنفجار الكارثي الذي حدث في مصنع بالقرب من Norton , وحسب رأي Van Dolah وMalesky فقد أوضح الحادث عملياً أهمية العديد من التوصيات الأمنية التي أصدرها قبلاً Bureau of Mines . وباختصار ، فإن كل التنظيمات الأمنية المطابقة الخاصة بمصانع المتفجرات وكذلك المخازن يجب مراقبتها وتفحصها أي : يجب عدم خزن عوامل القذف مع

نترات الأمونيوم أو الخلطات الانفجارية ، ويجب عدم السماح لظهور أي دخان أو ألهبة مفتوحة في أي تراكم لنترات الأمونيوم زيت الوقود أو الخلطات الانفجارية ويجب ألا يسمح لأكثر من إنتاج يوم واحد من نترات الأمونيوم الممزوج – الوقود أن يبقى في وحدة التغليف أو بالقرب من وحدة المزيج أو وحدة التغليف في المصنع . كل الأجهزة والمعدات الكهربائية يجب أن تتطابق مع التنظيمات الأمنية وكل المفاتيح ، معدات الضبط والتحكم ، المحركات ... إلخ توضع خارج الأبنية .

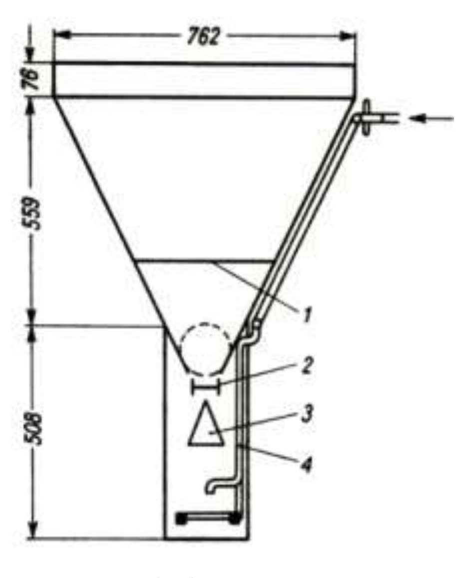
وقد استخدمت بعض المناجم ذات الحفرة التعدينية المكشوفة معدات خاصة من أجل إنتاج AN - FO . وبعض هذه التصاميم معطاة أدناه ، ويوضح الشكل 169 فكرة الجهاز الذي يبدو وكأنه قيد الاستخدام في منجم Bingham ، في Utah . فهو يسمح بشحن فوهات حشوة النسف الأفقية والعمودية بمزيج من نترات الأمونيوم – زيت الوقود .



الشكل 169

يوضع نترات الأمونيوم (45.4 كغ) في الوعاء . ويقدم زيت الوقود (3.78 لتر) من صهريج قياس وتحرك نترات الأمونيوم وزيت الوقود بواسطة الهواء المضغوط (2.6 و 1.9 ضغط جوي) يحدث الخلط في الجزء الأدنى من الوعاء وبعد تلقيم المزيج مباشرة إلى فوهة حشوة النسف .

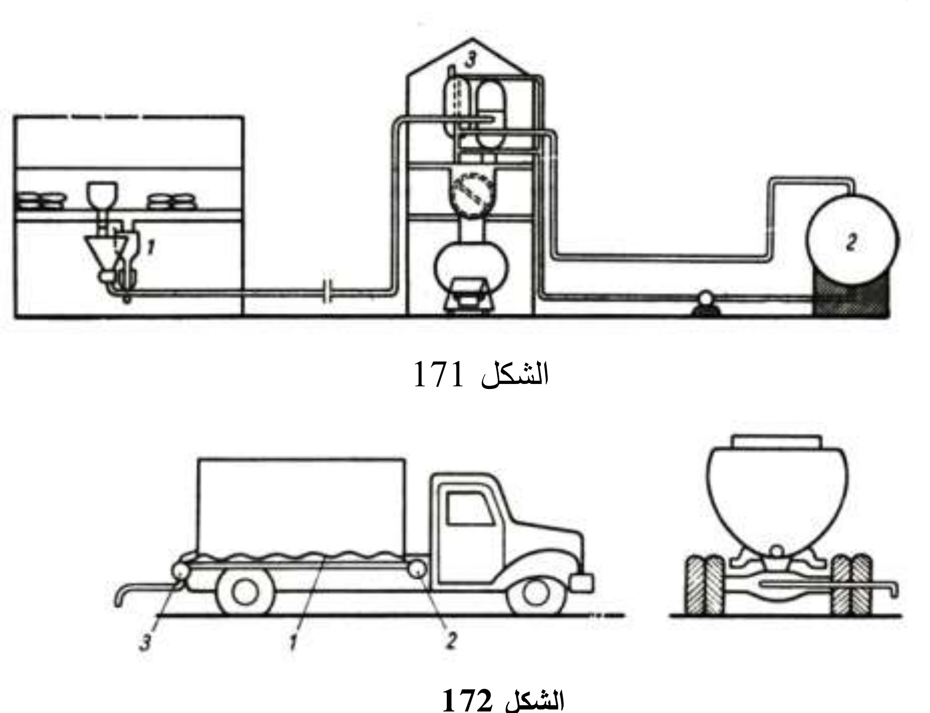
وهناك تصميم آخر يستخدم في كندا وهو موضح في الشكل 170 وهو يتألف من قمع مزود بعدد من الفوهات (الحنفيات) التي تؤمن الوقود السائل . يمر نترات الأمونيوم عبر الغربال (1) ومخرج (2) على مخروط متباعد (منفرج) (3) إلى مقصورة المزج حيث يحقن الوقود السائل بواسطة أربعة فوهات (حنفيات) واحدة من هذه الفوهات (4) موضحة في الشكل . كما يتم الإبقاء على تدفق متناسق ومتجانس للسائل بشكل أوتوماتيكي .



الشكل 170

وهناك طريقة أخرى تستخدم في كندا وهي موضحة بشكل بياني في الشكل 171 . حيث تمر نترات الأمونيوم عبر المطحنة والغربال (1) وتنقل إلى حجرة الخلط ، المزج عبر أنبوب فولاذي لا يصدأ وذلك بواسطة الهواء المضغوط . يدخل الهواء السائل إلى نفس حجرة المزج من الصهريج . يحدث المزج في قادوس تدوير وحمّل المزيج على شاحنة خاصة (الشكل 172) والتي تزود بضاغط ، ناقل

لولبي وصمام تقدير الجرعات . تحمل فوهات حشوة النسف مباشرة من الشاحنة ، ويتم تلقي الادة الانفجارية من الشاحنة إلى فوهة حشوة النسف بواسطة هواء مضغوط .



الشكل 171

الشكل 172

تصنيع الديناميت

المواد الخام :

إن طرق تصنيع المواد تتطلب إنتاج نترو جليسيرين ، نترو جليكول وجليكول , ونترو ثاني إيثيلين , ونترو السيليلوز الديناميتي بنقاوة عالية .

كما إن عوامل الأكسدة مثل نترات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم قد ذكرت سابقاً في الفقرة التي تتحدث عن المسحوق الأسود .

والمكونات الأخرى يجب أن تواجه مستلزمات المنتجات التجارية ذات النقاوة العالية كما يجب تجفيف الأملاح وطحنها . إن نترو السيليلوز هو مكون ديناميت ذو أهمية كبيرة وعظيمة وقبل الاستخدام يجب تفحص وتفتيش كل كمية من نترو

السيليلوز . ولهذا السبب يجب تحضير عينة صغيرة من الهلام القذيفي المنوع من نترو جليسيرين أو من نترو جليسيرين مع نترو جليكول المستخدم في التصنع . كما أن ملائمة نترو السيللوز من أجل أغراض تصنيعية يحكم عليه بواسطة ميزات الهلام وبشكل أساسي بواسطة استقراره الكيماوي والتجانس والتماسك وخاصة عند درجات حرارة مرتفعة (40 – 50 °م) يجب ألا يعطي الهلام أي تحلب (ارتشاح) لنترو جليسيرين عند هذه الدرجة . يقدم نترو السيليلوز بشكل رطب إلى مصانع الديناميت وبمحتوى مائي يصل إلى 30 – 35 % . وتستخدمه بعض المصانع مباشرة على هذا الشكل على الرغم من أن وجود الماء يكون مضراً بتماسك وتناسق الهلام المنتج . وفي أغلب المصانع يجفف نترو السيللوز قبل الاستخدام .

وكما سنناقش لاحقاً ، يكون تجفيف نترو السيليلوز خطراً لأن عندما يكون جافاً فإنه يشتعل بسهولة غير عادية بواسطة الشرارة ، الاحتكاك ، الارتطام . لذلك فإن عملية التجفيف تتطلب حذراً كبيراً وعادة ما تتم في بناء منفصل محاط بجدران آمنة . إن كمية نترو السيليلوز المطلوب تجفيفها في وقت معين يجب أن لا تكون كبيرة جداً (أقل من 100 كغ) .

وفي المبنى يجب البقاء على درجة الحرارة 45 – 50 °م بواسطة مشعاع (جهاز إحرار الأجزاء الخارجية أو تبريد الأجزاء الداخلية) بواسطة الماء الساخن يتم التحكم وضبط درجة الحرارة من الخارج . ينشر نترو السيليلوز الرطب بطبقة رقيقة (4 – 5 ملم) فوق رفوف من القماش السلكي الممتد على إطارات معدنية ، مؤرضة بشكل حذر . كذلك قد تستخدم الإطارات الخشبية مع الموسلين الذي ينشر فوق هذه الإطارات قد يستخدم ، مع الإبقاء على درجة حرارة تجفيف منخفضة مثل الدرجة (40 °م) ويتم تجنب التدوير الهواء السريع جداً (التهوية الميكانيكية) وإلا فإنه ستنشأ شحنات ستاتيكية عالية على نترو السيللوز .

يستمر التجفيف لمدة 24 ساعة تقريباً وينتهي عند محتوى رطوبة 1.2 – 2 % وذلك لأن التجفيف الكامل قد يكون خطراً . وبعد أن تكتمل عملية التجفيف ، يتوقف التسخين ، وتُفتح غرفة التجفيف ويفرّغ نترو السيليلوز بعد التبريد .

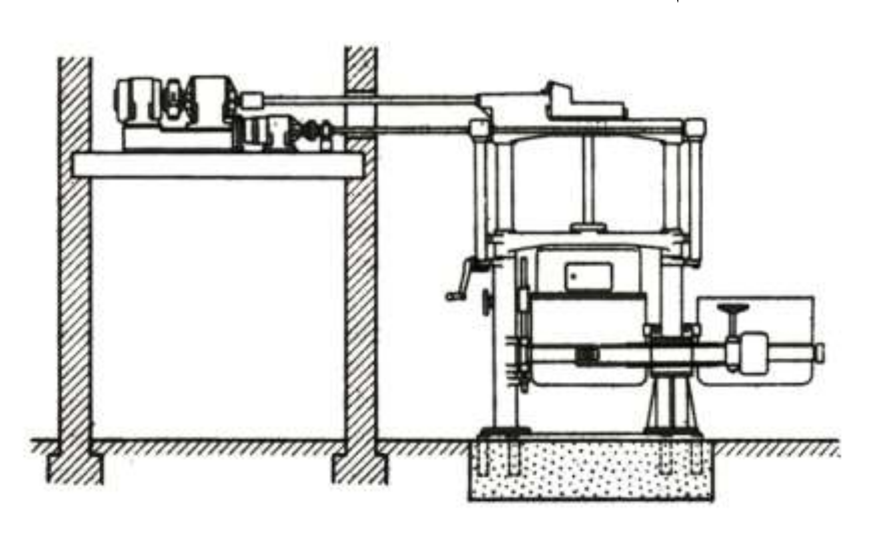
مزج المكونات :

تمزج مكونات الديناميت مع محلول من نترو السيليلوز في نترو جليسيرين المحضّر بشكل منفصل أو في مزيج من نترو جليسيرين مع نترو جليكول . إن التجفيف وطحن المكونات عادة ما تكون عمليتا تحضير وتهيئة .

إذابة نترو السيليلوز :

إن نترو السيليلوز المستخدم من أجل تحضير الديناميت يعطي محاليلاً ذات لزوجة عالية وبما أنه يذوب ببطئ شديد ، ولتجنب حدوث إعاقة في الإنتاج فإن الإذابة تقسم عادة إلى مرحلتين أي الإذابة الأولية والمزج.

وسابقاً كانت تتم عملية الإذابة الأولية حسب الطريقة التالية :



الشكل 173

يوزن نترو جليسيرين في صفيحات من الإيبونيت أو البرونز ويصب في أنبوب خشبي مبطن بالإيبونيت أو صفائح الرصاص والذي تبلغ سعته 25 كغ من نترو جليسيرين . بعد ذلك يصب نترو السيليلوز ويحرك الكل بواسطة الأيدي

المحمية بواسطة قفازات مطاطية وذلك من أجل الحصول على كتلة متجانسة قدر الإمكان . يسمح لمحتويات الأنبوب بالتوقف لمدة عدة ساعات (وعجنات الدفعات الأخيرة تترك لمدة ليلة كاملة) وخلال هذه الفترة ، يذاب نترو السيليلوز في نترو جليسيرين وتصبح الكتلة رقية وشفافة ولكن ليست متناسقة أو متجانسة . ويستحصل على محلول متجانس فقط باستخدام آلات تحريك أو عجانات .

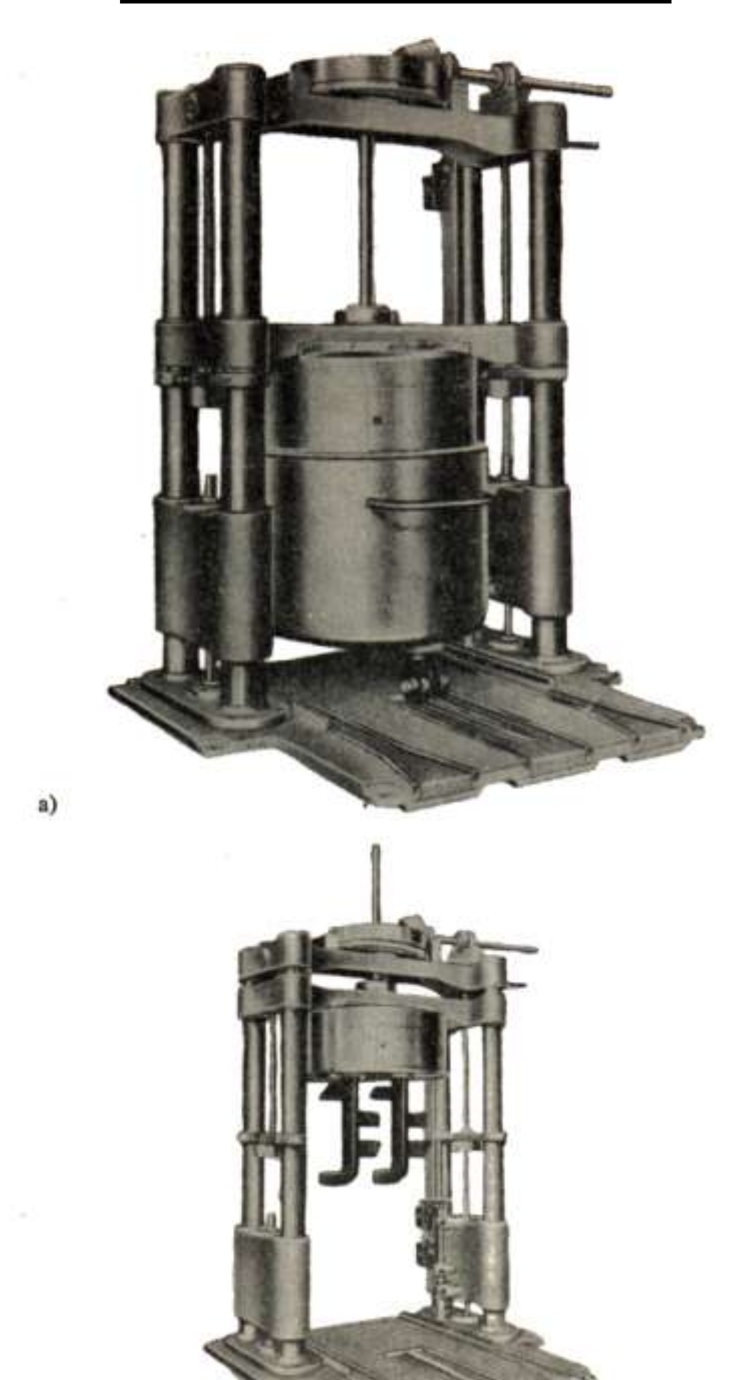
عادة تم عملية الإذابة الأولية في أنابيب نحاسية ذات غلاف مائي يبقي درجة الحرارة في الدرجة 45 – 50 ° م في داخل الأنبوب . تحتوي الأنابيب على 100 كغ من مزيج من نترو جليسيرين ونترو السيليلوز . وتحرك محتوياتها بمحراك خشبي وبعد ذلك يسمح لها أن تتوقف لمدة 20 – 30 دقيقة . وقد يكون هذا وقتاً كافياً من أجل الإذابة الكاملة لنترو السيليلوز عند هذه الدرجة

المزج :

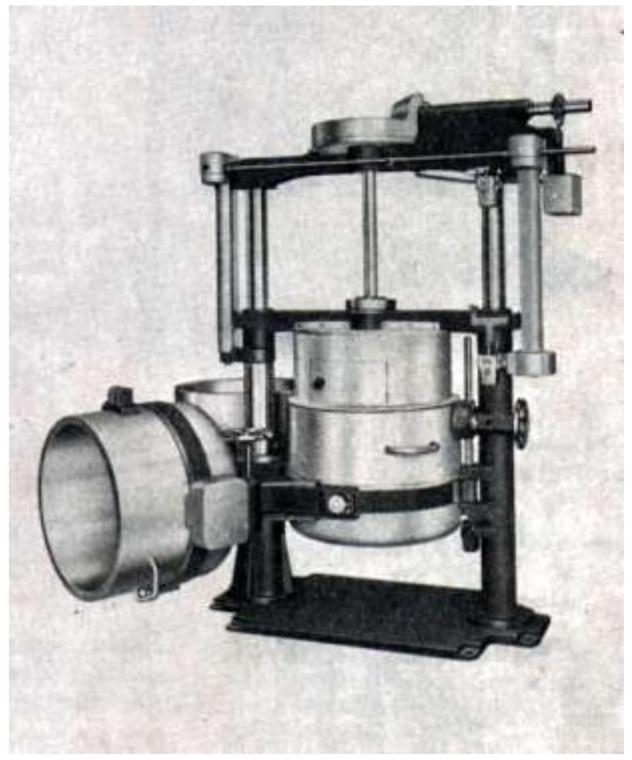
من أجل مزج محلول من نترو السيليلوز بمكونات ديناميت أخرى ، قد تستخدم عجانات عمودية من نموذج Drais (الأشكال 173 و 174) .

إن العجانة من هذا النوع تتألف من محراك وصهريج اسطواني عمودي مزود بعزل حراري. يُزود المحراك بآلية تمكنها من الارتفاع والانخفاض ، كما أن الدواليب المسننة التي تدير الآلية تكون محمية من الغبار بواسطة غلاف سدود للهواء ، كذلك فإن العجانات من نموذج Drais والمزودة بصهريجين أو ثلاثة صهاريج قابلة للاستبدال تكون معروفة (الشكل 175) . تبلغ سعة الصهريج 300 – 450 لير وتستوعب حوالي 200 – 300 كغ من الديناميت .

وهي ملاءمة من أجل الإذابة الأولية لنترو السيليلوز (في غرفة منفصلة) ومن أجل المزج الكافي لنترو السيليلوز من نترو السيليلوز بواسطة اليد (باستخدام قفازات مطاطية) . أو بواسطة محركا يشغّل باليد .



الشكل 174



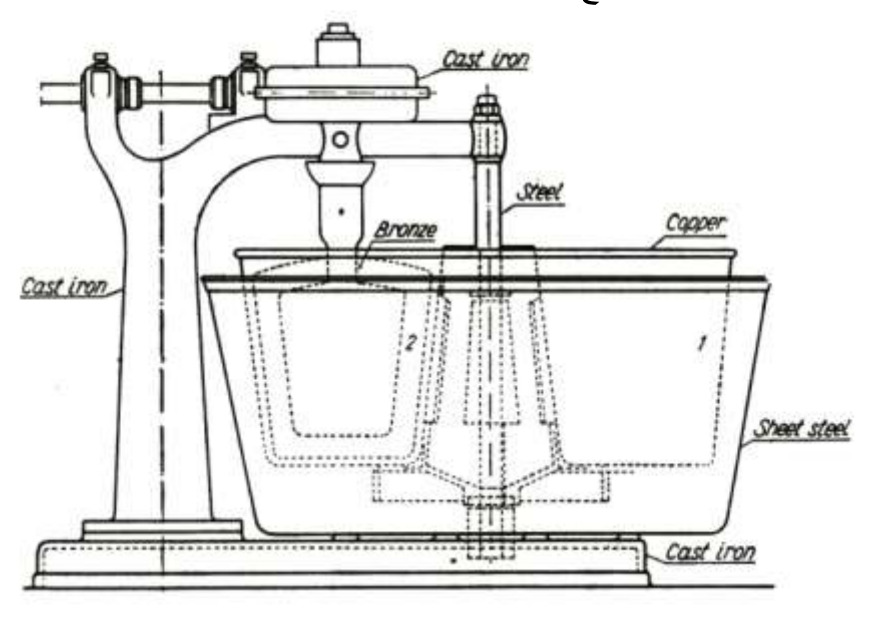
الشكل 175

بعد الانتهاء من عملية الإذابة الأولية ، ينقل الصهريج إلى معدات التحريك حيث تضاف المكونات الأخرى ويتم المزج النهائي . بعد ذلك تضاف مكونات الديناميت المتبقية وتحرّك بالمحراك نفسه . وبما أن مجموعة واحدة من المحراك تستخدم من أجل العديد من الصهاريج فإنه يُبقى على استمرارية العمل ولا تسبب الإذابة الأولية المطوّلة أي إعاقة أو تأخير في التصنيع ومن أجل تصنيع الديناميت قد تستخدم عجانات من نموذج Werner-Pfleiderer وهي تستخدم بشكل واسع في أثناء تصنيع المسحوق عديم الدخان (الشكل 206) إن عجانة Drais لها ميزات تفوق العجانة من نموذج Werner - Pfleiderer من حيث الأمان في استخدامها والتعامل معها ، وبالتالي تكون ملاءمة بشكل أكبر من أجل مواد الخلط الحساسة للارتطام والاحتكاك مثل الديناميت .

إن الأمان في تشغيل العجانات العمودية يتم بالتأكد من أن :

1 – النقاط حيث يكون هناك احتكاكاً بين المحراك والمحمل (المدرجة) والتي لا تكون في تماس مع الكتلة الانفجارية .

2 – المسافة بين المحراك والقسم الداخلي من الحوض الذي يتم فيه التحريك تكون كبيرة بشكل نسبي وفي العجانة من نموذج Werner-Pfleiderer تكون المسافة صغيرة جداً بحيث إذا ما تسرب شيء صلب (مثل أي جزء معدني ، لولبي ، حمولة ...إلخ) إلى داخل العجانة ، فإنه قد يحد انفجار وذلك بسبب اللصق (الالتصاق لنقص التزليق) . تبلغ سعة العجانات من نموذج Werner-Pfleiderer 50 – 200 كغ من الديناميت .

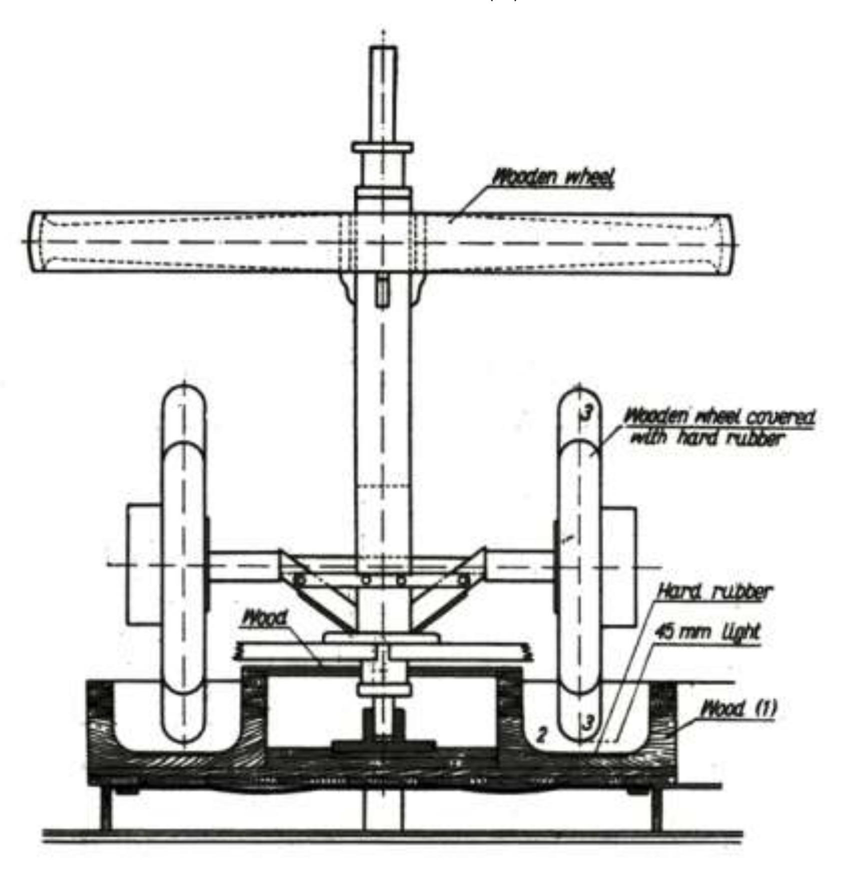


الشكل 176

وفي بعض البلاد تستخدم نماذج أخرى من المصنع من أجل مزج الديناميت ففي فرنسا على سبيل المثال ، تستخدم عجانة مبنية كما هو موضح في الشكل 176 من أجل تصنيع الهلام القذيفي والديناميت الغني بنترو جليسيرين . وهنا يستعمل حوض نحاسي (1) مبطن بالرصاص ويتوضع في غلاف تسخين من الفولاذ الصفحي والذي يدور حول محور عامودي . يمكن أن يدور محراك برونزي

(2) حول محور عامودي آخر . تبلغ الشحنة في العجانة 166 كغ من نترو جليسيرين و 11 – 12 كغ من نترو السيليلوز . وفي البداية يحتفظ بدرجة الحرارة عند 15 – 20 °م وبعد ذلك تُرفع إلى الدرجة 45 – 50 °م . بعد مرور 15 دقيقة والت يذوب خلالها نترو السيليلوز ، تضاف المكونات المتبقية (مثلاً : 24 كغ من نترات البوتاسيوم) . بعد التحريك ، تبرد محتويات الحوض إلى حد درجة الحرارة 20 – 25 °م .

وبالنسبة لمزج الديناميت ، وخاصة تلك الحاوية على كمية أقل من نترو جليسيرين ، تستخدم رحى حدية خشبية ذات تصميم خاص في فرنسا (الشكل 177) ويكون للأنبوب (1) أساساً من صفائح الأيبونيت (2) كذلك تغطى دواليب الرحى عصابات من الأيبونيت (3) .



الشكل 177

تشكيل الطلقات Cart ridging :

يُنقل الديناميت من الرحى الحديدية بشاحنات إلى غرفة منفصلة من أجل التشكيل . ويمثل الشكل 178 رسماً بيانياً لأقدم وأبسط التصاميم الخاصة بالآلة التي تشغل يدوياً وذلك من أجل التشكيل . يحمّل الديناميت ذو التماسك والتجانس اللدن بواسطة اليد إلى الجسم المستدِق (1) عبر القمع (2) . إن تدوير عمود الإدارة لمقبض ذراع التدوير (4) بلولب حلزوني (5) يدفع خارجاً الكتلة الانفجارية عبر الفوهة (3) . وهناك أضلاع داخل الجسم المستدق الطرف والتي تمنع الكتلة من الدوران أو الانعطاف .

يجب ضغط الكتلة في القمع (2) بواسطة إسفين وذلك لتسهل خروجه عبر الفوهة (3) . ولهذه الفوهة فتحة من النحاس الأصفر والتي تمسك وتثبت ظرف الطلقة الورقية .

يمر الديناميت عبر الفتحة ، دافعاً أسفل ظرف الطلقة الورقي ومن ثم ملؤه بينما يكون في حالة حركة ، وعندما تتحرك علبة الطلقة الورقية باتجاه الأمام ، بمسافة مطابقة (مماثلة) للطول اللازم للطلقة ، يوقف الديناميت وتُغلق الطلقة . بعد ذلك تقترب علبة الطلقة الورقية الجديدة من الفتحة وتكرر العملية .

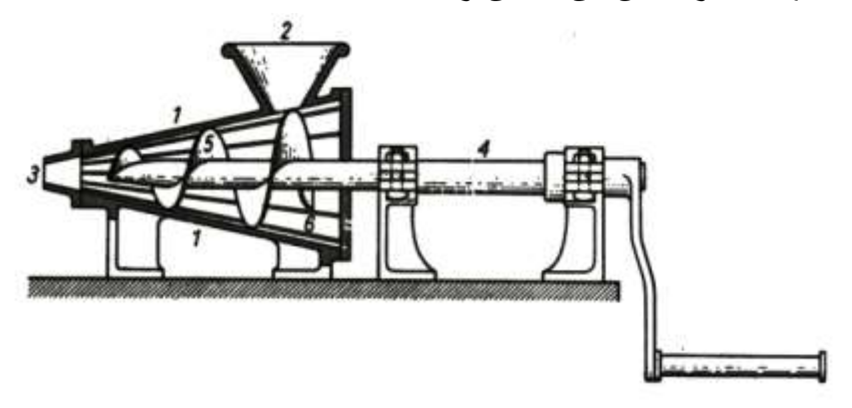
قد تنبعث المادة الانفجارية على شكل قضيب طول والذي يقطع بعد ذلك إلى قطع بالطول اللازم على طاولة مغطاة بالنحاس أو صفائح النحاس الأصفر . بعد ذلك توضع القطع في علب طلقات الورقية والتي يجب أن تصنع من الورق المعالج بالبارافين .

في آلات من التصميم المذكور أعلاه ، قد يكون هناك خطر ما بسبب الضغط الذي تسببه المنطقة المنخفضة من الاستدقاق (التضيق التدريجي) ، إن الزيادة في الضغط يؤدي إلى احتكاك أكبر وهذا بدوره يؤدي إلى اشتعال الديناميت . وفي آلة ذات تصميم أفضل ، يكون الجسم الذي تدوره اللولب الحلزوني اسطواني ، وقد يزود بعدة فتحات من الرصاص الأصفر بحيث يمكن أن يتشكل عدة ظروف

للطلقات في وقت واحد . وبما أن هذا الإجراء يكون آمناً فإنه قد يزود بمقود قوة . إن تحميل القمع بالديناميت وتهيئة الفتحات هي فقط العمليات اليدوية .

كما تتواجد آلات كافية وفعالة بشكل عالي من أجل جعل عملية التشكيل آلية وميكانيكية .

ففي الولايات المتحدة الأمريكية على سبيل المثال ، هناك العديد من الآلات التي هي قيد الاستخدام والتي تعمل بواسطة شخصين وقادرة على معالجة 6800 كغ من الديناميت في غضون 8 ساعات . إن المكننة ليست دوماً ينصح بها وذلك لأنها تقلل وتخفض من الأمان والسلامة .

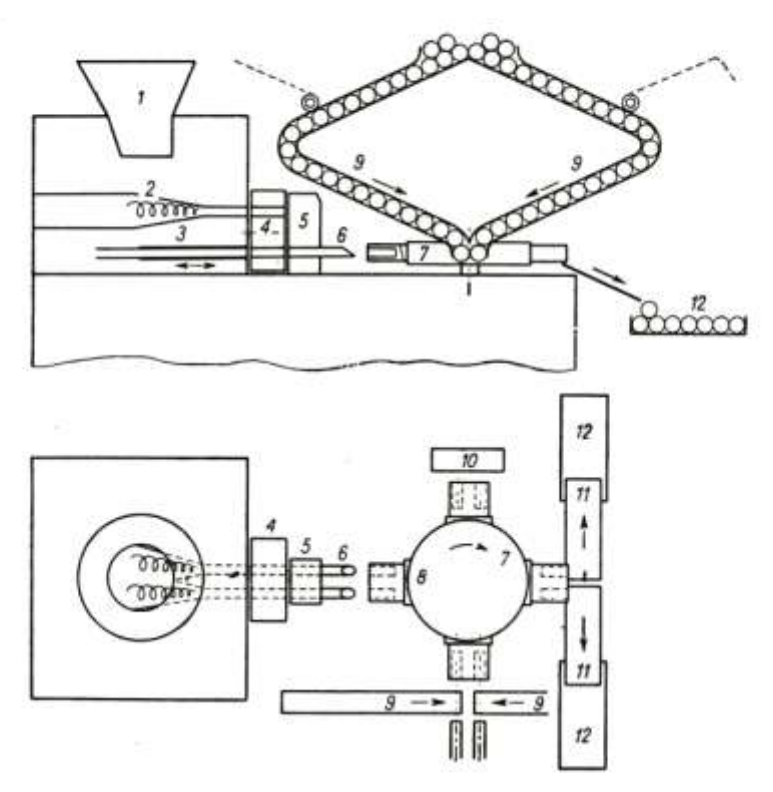


الشكل 178

وفي ألمانيا تم تبني آلة من نموذج Niepmann من أجل تشكيل الديناميت . وهناك نظرة منهجية عامة عن تشغيلها موضحة في الشكل 179 .

تُزود المادة الانفجارية عبر القمع (1) وتدفع خارجاً عبر اللولب الحلزوني (2) إلى المجرى (4) ومنها يُطرد بواسطة مكبس 3) . تلقم العلب الورقية الفارغة بواسطة ناقل (9) إلى فرضة (شق صغير) على طاولة التدوير (7) . وعندما تصل العلب إلى الموقع (8) تنبثق شحنة من المادة اللدنة من الفتحة (9) والتي تنزلق إلى العلب . كما يفيد التدوير الإضافي قضبان الديناميت بينما تمر العلب التي ملأت للتو إلى الأوعية المائلة (11 و12) وبما أنه هناك بعض الأجزاء المتحركة ، فإن هذه الطريقة آمنة نوعاً ما . تعالج الآلة 2400 طلقة بوزن 100غ

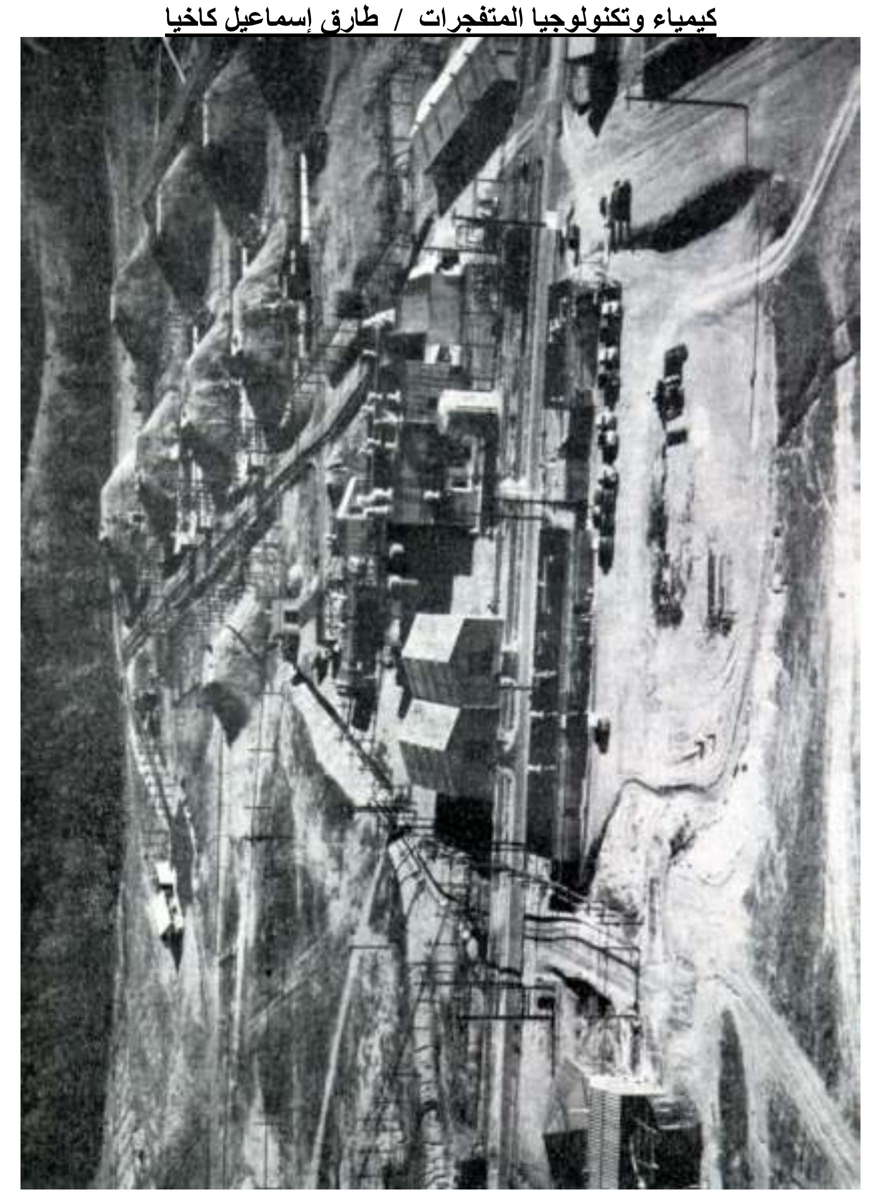
لكل ساعة واحدة . وهناك شكلاً عاماً يوضح معمل ديناميت حديث في الولايات المتحدة الأمريكية وهو مبين في الشكل 180 .



الشكل 179

إذابة الديناميت :

إن الديناميت الذي يحتوي على نترو جليسيرين وليس نترو جليكول يمكن أن يتجمد بسهولة في درجات الحرارة المنخفضة ودرجات الحرارة دون الدرجة 6°م يجب أن تعتبر غير مرغوبة وأي درجة حرارة دون الدرجة 0 °م سوف تجمد طلقات الديناميت . وعلى الرغم من أن نترو جليسيرين البلوري يكون أقل حساسية للارتطام ويمكن أن يتفجر عند معدل عالي من المادة السائلة فإنه يكون من المزعج والمربك معالجة الطلقات القاسية المتجمدة ، كما أنه من الصعب



الشكل 180

إدخال المفجر إليهم . وعندما تدفئ مل هذه الطلقات ينفصل نترو جليسيرين البلوري عن الهلام بينما ينصهر ويجري (يتدفق) بسهولة من الطلقات . ويمكن أن يخلق هذا خطراً وذلك لأن نترو جليسيرين ينسكب على الأرض وبالتالي يكون معرضاً للارتطام والاحتكاك .

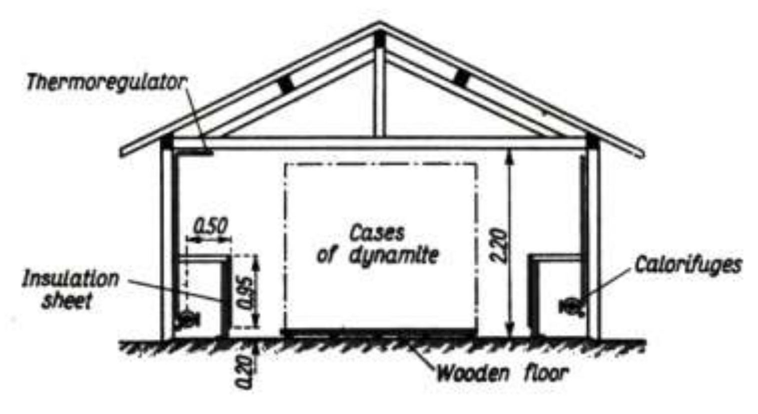
وقد حدثت الكثير من الحوادث في أثناء إذابة طلقات الديناميت المتجمدة . وفي فرنسا اشتعلت كمية 1250 كغ من الديناميت وحصل الانفجار في منجم فحم في Merlebach في عام 1925 .

وقد قامت لجنة Cominission des Substances Explosiuis بفحص والتحري عن أسباب الحادث ، فقد وضعت العلب الخشبية ذات الديناميت المتفجر فوق Calorifuges مسخنة بخارياً . وعلى الرغم من أن درجة الحرارة في المقصورة من أجل إزالة تجمد الديناميت لا تتجاوز 21 °م حسب ما سجله ميزان الحرارة ، فقد اشتعل الديناميت بعد مرور 40 ساعة من التدفئة. وقد كان هذا بسبب التسخين المفرط . وقد أوصت اللجنة بعدد من الإجراءات الاحتياطية مثل :

1 – الإبقاء على درجة الحرارة في Calorifuges دون 100°م ويفضل لو كان ذلك بالتسخين بالماء الساخن إلى 50 °م .

2 – الاحتفاظ بدرجة الحرارة داخل مقصورة التجميد دون الدرجة 30 °م .

3 – استخدام مقصورات من أجل إذابة الديناميت بحيث تكون مصممة لوضع العلب الحاوية على المادة الانفجارية بعيداً عن Calorifuges (الشكل 181) .



الشكل 181

وعلى الرغم من أن مركبات الديناميت الحديثة تحتوي على خلطات من نترو جليكول – نترو جليسيرين ، فإنه يجب اعتبارها غير متأثرة ولكن فقط بشكل مقارن بدرجة الحرارة المنخفضة . كما أن الصقيع الكثيف قد يجمد هذه المواد

الانفجارية وكذلك يجب المحافظة على توصيات . Cominission des Substances Explosiuis

تصنيع متفجرات الكلورات وبيركلورات

لتجنب وتفادي الخطر الناشئ عن مكننة الأجهزة التطبيقية الخاصة بالمزج ، فإن خلطات الكلورات عادة ما تحضر إما بواسطة الطرق البدائية الأولية أو في آلات مصنوعة بشكل أساسي من الخشب . تصنع متفجرات الكلورات من نموذج Cheddit (الجدول 61) في حوض مطلي المينا وذو قعرين (قاعين) ومسخن بالبخار . حيث تمزج أولاً المكونات وتنصهر في الدرجة 80 °م (مثل مركب النترو مع زيت الخروع) البارافين مع الفازلين ... إلخ .

وأخيراً يضاف الكلورات المسحوق بينما يستمر التحريك بشكل مستمر بمحراك خشبي . وبعد أن يتم الحصول على مزيج متجانس ، تفرغ الكتلة الساخنة على طاولة مغطاة بالنحاس الأصفر الصفحي وتدلفن أو تسوى بدلفين خشبي وعندما تتصلب الكتلة فإنها تصبح قصيفة وتتفتت . وبعد ذلك يفرك ويحك عبر غربال . وأخيراً تصنف الكتلة المغربلة وذلك بواسطة نخل الغبار الذي يعاد تدويره . وإذا احتوت المادة الانفجارية على مادة عضوية سائلة ، فإنها تحضر كما هو مذكور أعلاه وذلك بملئ العلب الورقية بالكلورات وغمسهم في السائل . وقد تم تحضير Miedziankit بهذه الطريقة ، أي بملئ كلورات البوتاسيوم المطحون والمجفف في علب ورقية بواسطة آلات تشكيل خاصة (الشكل 168) والعلب إما أن تصنع من ورق ماص غير مغرى أو من ورق عادي مثقب بشكل كثيف . تملأ الطلقات بالكلورات (90 غ وبقطر 30 ملم) وتؤخذ إلى غرفة أخرى حيث يتم إشباعهم بالكيروسين . وهنا تُلقم أحواض أو مجاري بشكل ميكانيكي بالكيروسين من صهريج متنقل وتكون موضوعة فوق طاولات . توضع طلقات الكلورات في الأحواض (أو القنوات) والتي تدور كل بضعة دقائق بحيث يتم إشباع كل طلقة

بشكل متناسق ومتجانس . بعد مرور نصف ساعة وعندما تشبع الطلقة بشكل كافي بالسائل تؤخذ من الأحواض وتوضع في عبوات مصنوعة من ورق بُرشمان . إن عملية الطحن الدقيق والحذرة لكلورات البوتاسيوم هي عامل مهم في تصنيع متفجرات الكلورات ،

وقد اختلفت الآراء حول مسألة أمان طحن مادة الكلورات ففي ألمانيا يطحن الكلورات مثل نترات الأمونيوم في مطاحن معروفة من النموذج المفتت . والمستلزمات الضرورية لمثل هذا الإجراء هي النقاوة العالية لكلورات (الخالي من كميات ضئيلة من المادة القابلة للاشتعال وخاصة المواد العضوية) ، إن طحن الكلورات غير النقي يكون خطراً بشكل زائد .

وقد استخدمت في فرنسا رحى حدية خشبية من أجل طحن الكلورات وهي مشابهة للرحى المستخدمة في طحن الديناميت .

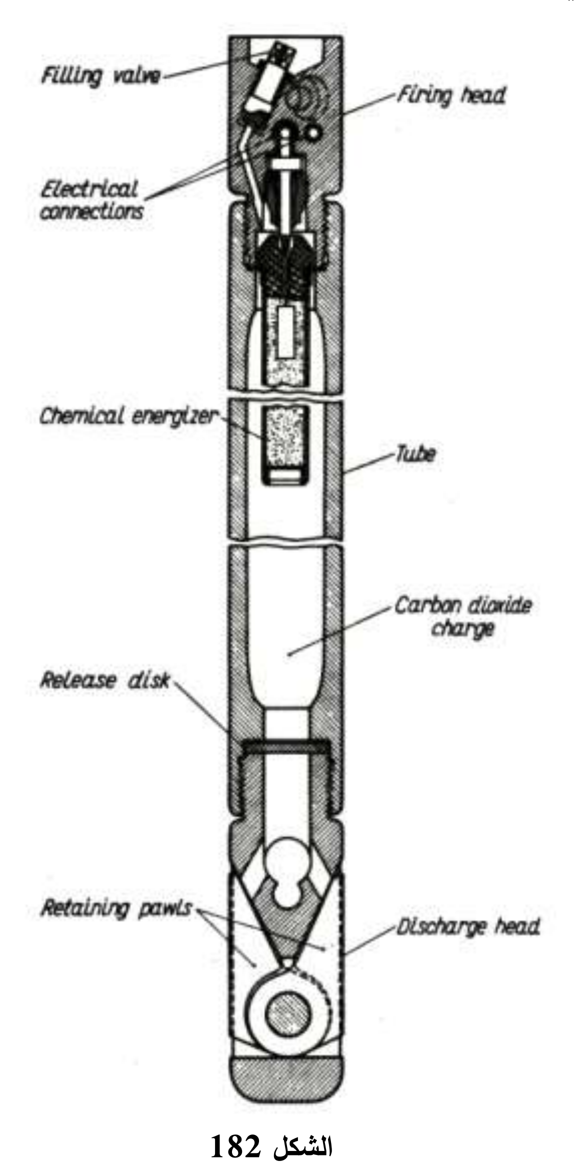
وعند تصنيع متفجرات الكلورات ، من المهم جداً ملاحظة أصول الأمان التي تتطلب أعلى درجة ممكنة من النقاوة وإزالة أي غبار لمادة الكلورات والذي قد يتوضع فوق الملابس والمفروشات كما أن نعل أحذية العمال يجب أن يكون خشبياً وذلك لأن المسامير في النعل لا تسبب في أغلب الأحيان حوادث ، بالإضافة إلى أن الأرضية في المبنى يجب أن تغطي بلينوليوم أو اسمنت المغنيزيا .

إن تصنيع متفجرات بيركلورات يكون مشابهاً ولكن بسبب الحساسية المنخفضة لارتطام متفجرات بيركلورات فإن بعض العمليات مثل المزج قد تضبط في عجانات من نموذج Drais (الأشكال 173 – 175) أو حتى في عجانات من نموذج Wrener-Pfleiderer (الأشكال 206 – 208) .

طلقات كاردوكس وهيدروكس وإيروكس

Cardox , Hydrox & Airdox Cariridges

إن الأخطار التي يشتمل عليها استخدام المواد الانفجارية في تعدين الفحم قد استدعت بالضرورة جهوداً منظمة لتحسين أمان وسلامة التفجير في مناجم الفحم وذلك باستخدام طرق أخرى مثل طرق القذف بطلقات كاردوكس ، هيدروكسي وإيروكس . التي تعمل بطريقة مشابهة لعمل المواد الانفجارية .



الشكل 182

كاردوكس :

هناك طلقات فولاذية (الشكل 182) حاوية على الغاز المميّع أو المتصلب وتركيب الصواريخ النارية . وعند الاحتراق ، تطلق كتلة تركيب الصواريخ النارية كمية كبيرة من الحرارة وتحول السائل أو المادة الصلبة إلى غاز عند الضغط العالي واللازم لإطفاء جدران فوهة حشوة النسف , تم اختراع كاردوكس في الولايات المتحدة الأمريكية في عام 1920 من قبل Helmholz و Farrel و Grawfoord وقد تلقاها مكتب المناجم في الولايات المتحدة الأمريكية بالقبول في عام 1928 .

إن ثاني أكسيد الكربون السائل لشحنة كاردوكس حي المكوّن الذي يؤمن ضغط الغاز . وشحنة الصواريخ النارية تتألف من خلطات الكلورات التي تصدر كمية كبيرة من الحرارة إما كلورات الصوديوم أو الفحم النباتي المسحوق وغبار الألمنيوم أو 10 % من نفتالين و 90 % من كلورات البوتاسيوم .

تشعل الكتلة بواسطة مفجر كهربائي ويستمر التفاعل حسب الموازنة :

$$C_{10}H_8 + 8KClO_3 \rightarrow 10CO_2 + 8\,KCl + 471\ Kcal$$

وفي بريطانيا انبعث مزيجاً آمناً (Paymen) بالتركيب التالي :

بيركلورات البوتاسيوم	85 % .
الاسبستوس	1.5 % .
نترو تولوين	4.5 % .
الكيروسين	8.5 % .
زيت الخروع	0.5 % .

أو :

بيركلورات البوتاسيوم	84 % .
راتنجات فورم ألداهيد الفينول	16 % .

وبسبب حرارة التفاعل يتبخر ثاني أكسيد الكربون بشكل سريع . وينتج ضغطاً عالياً (700 – 2000 ضغط جوي) والذي يطفأ قرصاً فولاذياً يغلق الحجرة .

ونظرياً قد يزداد الضغط إلى 4000 – 5000 ضغط جوي . كما تستخدم طلقة فولاذية ثانية ، وذلك لأنها لا تتلف ولا تفسد .

وبسبب الكلفة العالية ، فقد اختفى استخدام كاردوكس تقريباً .

هيدروكس :

يحمّل شحنات هيدروكس (الشكل 183) بمزيج فيكون عادة من 56 % من نتريت الصوديوم و 44 % من كلور الأمونيوم , وهي تحمل شحنة من مزيج الكبسولة والذي يشتعل كهربائياً والذي يكون تركيبه مشابهاً لتركيب مزيج الصواريخ النارية . إن حرارة احتراق الشحنة الأخيرة يؤدي بمزيج من نتريت الصوديوم وكلور الأمونيوم أن يتفاعل حسب الموازنة :

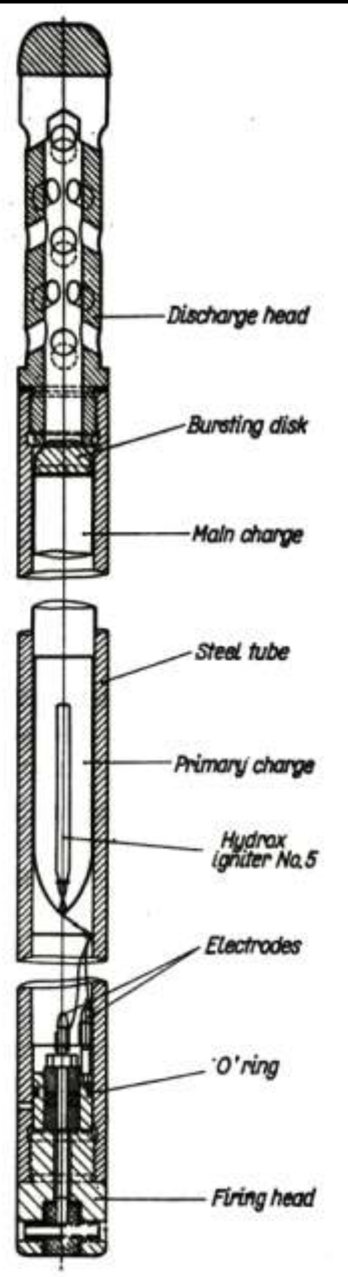
$$NaNO_2 + NH_4Cl \longrightarrow NaCl + 2H_2O + N_2$$

وهناك آلية ممكنة للتفاعل وهي :

$$NaNO_2 + NH_4Cl \longrightarrow NH_3 + HCl$$
$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow NaCl + HONO$$
$$HONO + NH_3 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

إن ضغط النتروجين والبخار المنتج يقص ويقطع القرص التفجيري ويمرر الغازات إلى داخل فوهة حشوة النسف . وقد يتوقف التفاعل عند حالة متوسطة، وفي الواقع فإن وجود الأمونيا يمكن الكشف عنه عادة في منتجات (نواتج التفاعل) . ونظرياً يَحدث التفاعل في درجة حرارة 1300 °م .

وفي الواقع ، تتجاوز درجة الحرارة في الطلقة فقط الدرجة 800 °م وذلك بسبب سعتها الحرارية العالية . وبما أن درجة قد تصبح عالية جداً في حالات معينة وقد تسبب اشتعال الميثان في المناجم (وخاصة عندما تركب الطلقة بشكل ناقص ومختل وذلك بدون القرص التفجيري الذي يغلق الشحنة) وقد يستخدم أحياناً مزيج من نترات الأمونيوم مع مواد عضوية قابلة للاشتعال وهيدرات الملح . إن مثل هذا المزيج يكون غير قادر على التفاعل ذاتي المداومة ، عند ضغط جوي إلا أنه سوف يتفكك في الطلقة ، عندما يرتفع الضغط بسبب احتراق شحنة البدء المؤلفة من نترات الغواندين وبيرسلفات المعدني القلوي .



الشكل 183

تشتعل شحنة البدء بواسطة مزيج الصواريخ النارية والذي يبدأ بدوره بواسطة تيار كهربائي .

حوالي عام 1953 تم تقديم تعديل لأداة هيدروكس والتي تدعى باسم Chemechol في الولايات المتحدة الأمريكية وفي هذا التصميم يُحمى المفجر الكهربائي للبادئ من الاشتعال بواسطة تيارات شاردة وبهذه الطريقة يستحصل على ضغط بمقدار 18.000 – 22.000 ليبرة لكل إنش مربع (1200 – 1500 كغ / سم^2) إلا أنه سحب من السوق بسبب تكاليفه العالية . وقد يتفكك مزيج من نترات الصوديوم مع كلور الأمونيوم مع مرور الزمن ليشكل نتريت الأمونيوم غير المستقر .

إن وجود الرطوبة والحموض يفضل تشكل تفكك المزيج من نتريت الصوديوم مع كلور الأمونيوم ومن جهة أخرى فإن التفاعل القلوي وغياب الرطوبة يجعل التركيب مستقراً وقد أوضحت التجارب أنه من أجل أغراض عملية يكون المزيج مستقراً بواسطة إضافة نسبة 2 % من كربونات الصوديوم وقد يستخدم كذلك كربونات الأمونيوم أكسيد المغنيزيوم .

والمعطيات الكيماوية والحرارية عن مزيج هيدروكس استقرت بإضافة نسبة 2 % من كربونات الصوديوم وهي مجدولة أدناه (حسب رأي J.Taylor) .

TABLE 160

State of water	Conditions	Heat of reaction at 25°C kcal/kg	Temperature of reaction °C	Gas volume l./kg
Vapour	constant pressure	420	1120	537
Liquid	constant pressure	589	1120	
Vapour	constant pressure	435	1310	537
Liquid	constant pressure	594	1310	

إن نواتج التفاعل الكامل لخليط هيدروكس هي :

NaCl	46.7 % .	N_2	22.4 % .
H_2O	28.8 % .	Na_2CO_3	2.1 % .

تحتوي كامل الكمية من الغاز المنتج 51.2 % (وزناً) من كل المنتجات .

يمكن البدء بمزيج هيدروكس إما بواسطة تسخينه عند درجة واحدة بواسطة صمام

الإنتاج الحراري ، بواسطة سلك مسخن كهربائياً أو مشعل من المسحوق الأسود . تعطي بضع قطرات من الحمض تفاعلاً ذاتي المداومة وذلك بعد مرور فترة تحريض . إن فترة التحريض تعتمد على طبيعة المحلول الحمضي تركيزه وعلى كمية عامل الاستقرار القلوي في مسحوق هيدروكس .

يحرض حمض هيدروكلوريك المركز تفاعلات شديدة وعنيفة والتي تكون بشكل جزئي " تفاعلات هيدروكس " وبشكل جزئي التفاعلات التي تعطي ارتفاعاً في انبعاث NO (حسب رأي "J.Taylor") .

$$3NaNO_2 + 3HCl \longrightarrow 3NaCl + HNO_3 + 2NO + H_2O$$

$$3NaNO_2 + 2HCl + NH_4Cl \longrightarrow 3NaCl + NH_4NO_3 + 2NO + H_2O$$

لا حمض هيدروكلوريك ولا حمض النتريك يبدأ تفاعلاً ذاتي المداومة في المسحوق الذي يستقر بكربونات الصوديوم أو أكسيد المغنيزيوم . وقد يكون سبب هذا التفاعلات الناتجة التي تخرب وتفسد الحموض بشكل سريع وقد ذكر J.Taylor طريقة من أجل إشعال مسحوق هيدروكس الذي يصبح مستقراً بنسبة 2 % من كربونات الصوديوم ، وهو يتألف من إضافة 0.2 سم^3 من 50 % من محلول حمض الكروم .

يجب إخضاع أجهزة كل من كاردوكس وهيدروكس للاختبارات قبل أن تعطى القبول والإذن بالاستخدام في مناجم وذلك لأن المكونات الأساسية لهذه الأدوات هي عبارة عن خلطات مشابهة في طبيعتها للمواد الانفجارية . إن التركيب الخاطئ غير المضبوط مثل حذف القرص التفجيري قد يؤدي بالغازات الساخنة لأن تكون في تماس مع مزيج الهواء الميثان أو غبار الفحم .

إن الميزة الهامة للطرق كاردوكس وهيدروكس تكمن في أمانها اتجاه الميثان وغبار الفحم وهي كذلك تسهم في الحصول على الفحم بقطع كبيرة . وبالمقارنة مع المواد الانفجارية ، فإن الإطلاق بأجهزة كاردوكس وهيدروكس يكون أكثر غلاءً . وقبل الحرب العالمية الثانية في الاتحاد السوفيتي تم اقتراح نوعاً آخر من

هيدروكس من قبل Komer . وهو يتألف من طلقات كاردوكس المعدّلة وذلك باستبدال ثاني أكسيد الكربون بالماء . وللماء درجة حرارة حرجة (374°م) وكامل حرارة التبخر تكون أعلى بكثير من درجة الحرارة الحرجة (31°م) وكذلك حرارة تبخر ثاني أكسيد الكربون . ولذلك فإن الماء يتطلب حرارة أعلى بكثير كي تؤمن وتُزود بواسطة التركيب المحترق (المشتعل) . وقد خلق هذا صعوبة ولذا لا يبدو أن هيدروكس مع الماء عملياً .

وقد اقترح Podbelskii استخدام الأملاح التي تخضع بسهولة للانحلال إلى منتجات غازية بدلاً من ثاني أكسيد الكربون .

Airdox :

إن استخدام شحنات Airdox يعتمد على مبدأ مختلف بشكل كامل. حيث تقدم طلقة فولاذية ، مغلقة من إحدى نهايتها وموصولة بضاغط هوائي من النهاية الأخرى إلى داخل فوهة حشوة النسف . يلقم الهواء إلى حد 700 ضغط جوي وعندما يصل إلى الضغط المطلوب يقذف القرص التفجيري الذي يغلق الشحنة بحيث يفرغ الهواء وتتكسر فوهة حشوة النسف .

إن طريقة Airdox تم تقديمها في المناجم في الولايات المتحدة الأمريكية في أوائل الثلاثينات من القرن الحالي . وبنهاية عام 1938 تم تقديم تعديل لهذه الطريقة تحت اسم Armstrong Air breaker . وفي هذه المنظومة يضغط الهواء إلى حد 800 كغ / سم^3 ويُقدم بواسطة فتح صمام الإطفاء وبهذا يتم تمزيق القرص التفجيري وتفجير فوهة حشوة النسف .

إن جهاز Airdox يكون آمناً جداً اتجاه الميثان وغبار الفحم ويَزداد الأمان بشكل أساسي بواسطة تحسين القرص التفجيري الذي يُزود هـ سدادة لدنة تغلق الشحنة .

تستخدم طريقة Airdox بشكل واسع في الولايات المتحدة الأمريكية . وقد أُستخدم Armstrong Airbeaker في المناجم الغازية جداً في بريطانيا ، وفرنسا ، والولايات المتحدة الأمريكية وبولندا .

الفصل السابع

المسحوق غير الدخاني

لمحة تاريخية :

بعد مرور عدة سنوات على الاكتشاف الذي يقول أن معالجة السيليلوز بحمض النتريك – تحوله إلى مادة قابلة للاشتعال وقد نشأت فكرة استخدام نترو السيليلوز كوقود دفعي بدلاً من المسحوق الأسود . وقد أظهرت تجارب واختبارات Schonbein والتي كررها وأعادها Pelouze القدرة العالية لنترو السيليلوز . وقد وجد أن شحنة من نترو السيليلوز تعطي قذيفة مشابهة في تأثيرها التغلغلي لتأثير شحنة ثلاثية من المسحوق الأسود .

إن المشكلة الأساسية في الاستفادة من هذه الميزة تكمن في إيجاد طريقة من أجل تصنيع نترو – السيليلوز . ولوقت طويل حتى تم تصنيع نترو السيليلوز على مستوى واسع من قبل Lenk ، أمكن استخدام شحنات الوقود الدفعي من أجل المدفعية النمساوية . وبعد ذلك بوقت قصير ثبت أن هذه الطريقة ليست مقنعة وذلك بسبب النتائج المتغيرة المستحصل عليها وللضغط الزائد الذي يتطور عند إشعال شحنات نترو السيليلوز والذي في حالات كثيرة يؤذي أو يفجر القذيفة . وقد برهنت الملاحظات المبكرة أن نترو السيليلوز يحترق بسرعة كبيرة في فراغ محصور بسرعة أكبر من المسحوق الأسود . وبما أنه من الصعب تخفيض معدل الاحتراق بواسطة الطرق الفيزيائية فقط ، مثلاً : بواسطة ضغط نترو السيليلوز لزيادة كثافته ، فقد جرت محاولات عدة لإبطاء معدل الاحتراق وذلك بإضافة مواد مالئة Phlegmatizing مثل الغراء ، الشموع ، الدهون ... إلخ .

وقد تم التوصل إلى نتائج ناجحة جزئياً من قبل Schultze الذي حضر مسحوقه بواسطة الطريقة التالية : حيث يقطع الخشب إلى حبيبات بثخانة

1 – 2 ملم والتي تتّقى بواسطة الغليان في محلول هيدروكسيد الصوديوم وبالتبييض بهيبوكلوريت الكالسيوم ومن ثم تتم نترجته بمزيج من حمض النتريك وحمض الكبريت . يتم استقرار أو اتزان منتج النترجة بواسطة الغلي في محلول كربونات الصوديوم ، بعد ذلك يجفف ويشبع بمحلول إما من نترات البوتاسيوم أو نترات الباريوم . وبعد التجفيف تصقل الحبيبات في اسطوانة بشمع البارافين لتشكل مسحوقاً بالتركيب التالي :

50 % من نترو السيليلوز والهيمي السيليلوز المنترج .

13 % من لب الخشب غير المنترج .

33 % من نترات البوتاسيوم والباريوم .

4 % البارافين .

إلا أن هذا المسحوق مازال ذو احتراق سريع كي يستخدم في المدافع والبنادق العسكرية ، وقد وجد أنه من الملائم استخدامه في بنادق الرش وقد كان السّباق في الوقود الدفعي من نموذج Schultz type المستخدم في بعض البلدان وخاصة بريطانيا كمسحوق لأغراض رياضية .

وبعد مرور بضع سنوات وجد أن نترو السيليلوز يذوب في المذيبات العضوية مثل الأسيتون أسيتات الإيثيل وفي خلطات من الكحول مع الإيثر ، تاركاً بذلك تبخر المذيب ، ذو الطبقة الرقاقة الشفافة ، الكثيفة بشكل عالي والتي تحترق ببطء أكبر من نترو السيليلوز نفسه (Hartig) . وقد حاول بعض الباحثين الاستفادة من هذه الخاصية ، حيث حسّن Volkmann مسحوق Schultz بواسطة غمس الحبيبات المنترجة من الخشب في مزيج من الإيثر والكحول ، وبعد ذلك إما أن يحدث مزجهم مع المسحوق الأسود لمنع حدوث الأقراص ومن ثم تغطيتهم بطبقة من هذه المادة الانفجارية أو بضغط الحبيبات اللزجة إلى مكعبات أكبر.

وعلى الرغم من النتائج المشجعة المستحصل عليها باستخدام هذا المسحوق (فإن حجم الشحنات اللازمة كان نصف حجم الشحنات من المسحوق الأسود) وقد أوقفت الهيئات النمساوية التصنيع على أسس وأرضية رسمية .

وبعد ذلك تم تسجيل عدد من براءات الاختراع والتراخيص للعديد من الطرق الخاصة باستخدام المذيبات لتحضير المسحوق المحبب من نترو السيليلوز (Reid Spill ، Wolf و Forster) إلا أن ولا واحدة من هذه الطرق وجد لها تطبيقاً عملياً ما عدا العمل الذي قدمه Duttenhofer في Rottweil ولوقت قصير . حيث قام Duttenhofer بنترجة السيليلوز المكربن بشكل طفيف ، والذي يتم إقراره وتثبيته وإشباع نترو السيليلوز المستحصل عليه بأسيتات الإيثيل وذلك حتى تتشكل كتلة معالجة بالهلام . وبعد التجفيف يُكسر القرن الشبيه بالكتلة في مطحنة Corning والحبيبات المستحصل عليها تصنف إلى درجات .

وبهذا من الواضح أن Duttenhofer استخدم نفس طريقة الإنتاج المستخدمة في تصنيع المسحوق الأسود .

استخدم مسحوق Duttenhofer لوقت محدد في ألمانيا تحت اسم RCP أي (Rottweil Cellulose Pulver) . وقد كانت الميزة السيئة الهامة لهذا المسحوق هو عدم انتظام شكل الحبيبات التي تمنعها من الاحتراق بشكل متناسق بينما يفعل ذلك المسحوق غير الدخاني الذي ابتدعه Vieille في نفس الوقت تقريباً .

طوّر Vieille هذا المسحوق كنتيجة للأبحاث والدراسات المنهجية وفي عام 1879 بدأ بدراسة احتراق المواد الانفجارية في قنبلة مانومترية والتي اخترعها مع Sarrau ، وفي أثناء دراسة احتراق المسحوق الأسود ، وجد Vieille أنه يمكن احتراقه بطبقات متوازنة مؤكداً بذلك أن وزنه النوعي يبلغ تقريباً 1.80 أو أكثر من ذلك . وقد امتد بدراساته وتجاربه (1882 – 1884) إلى نترو السيليلوز واختبر

سلوكه عند كثافات مختلفة ومتباينة وذلك لأنه أكد أنه نترو السيليلوز ذو الوزن النوعي العالي لا يمكن التوصل إليه ببساطة بواسطة الضغط .

وقد استفاد Vieille من الطريقة التي تقتضي بزيادة الوزن النوعي بواسطة المعالجة بمذيبات متعددة ومتنوعة . وقد شكل عجينة شبه كتلية إلى قشور ورقائق رقيقة والتي عند التجفيف تظهر وزناً نوعياً عالياً (حوالي 1.65) . وعن طريق التجارب في القنبلة المانومترية بيّن Vieille أن القشور من المسحوق الجديد تحترق بطبقات متوازنة وبأن هذه الميزة تجعل زمن احتراقها معتمداً على أبعادها الصغيرة أي على ثخانتها ، وبالتالي فإنه بتغيير هذا يكون كامل الزمن اللازم لاحتراق القشور أمراً مضبوطاً . كما أن معامل الحيوية والنشاط للمسحوق هو كالتالي : $\left(\frac{dp}{dt} \right) max$.

حيث p هي الضغط الذي يقدمه احتراق المسحوق , و t هو زمن الاحتراق الذي يمكن تحديده وتعينه في القنبلة المانومترية . وهكذا فإن مساحيق ذات النشاط الوافي بالغرض والتي عُدِّلت لتعطي قطراً داخلياً (عياراً) للأسلحة قد تتم معايرتها بشكل سهل .

وهكذا عد مرور فترة قصيرة (1885) تم تقديم مسحوق Vieille في فرنسا تحت اسم B-Powder . وقد استفاد Vieille من نموذجين من نترو السيليلوز من أجل تصنيعه : وهما نترو السيليلوز CP_2 الذواب في المزيج من الإيثر والكحول ومشكلاً عجينة المسحوق . وCP_1 القطني غير الذواب في مزيج من الإيثر والكحول والذي يتحد مع كتلة المسحوق على شكل ألياف غير متبدلة .

وفي روسيا قدم Mendeleyev طريقة من أجل تحضير المسحوق غير الدخاني من بيرو السيليلوز أي من نترو السيليلوز (N % 12.5) المنترج بشكل عالي نسبياً والذواب في مزيج من الإيثر والكحول . وفي عام 1892 بدأ تصنيع هذا المسحوق من أجل مدافع البحرية . وسرعان ما تم تبني مسحوق نترو

السيليلوز من هذا النموذج من أجل الأغراض العسكرية في الولايات المتحدة الأمريكية بينما يصبح مسحوق نترو السيليلوز معروفاً باسم " Single base Powder" المسحوق ذو الأساس المفرد .

وهناك نموذج آخر من المسحوق اللادخاني وهو " البالستيت " الذي ابتكره ألفريد نوبل في عام 1888 . فقد استفاد من ميزة قدرة نترو جليسيرين على إذابة نترو السيليلوز وبهذا يتم استبدال مذيب طيار وغير انفجاري للإيثر والكحول في المساحيق السابقة بمذيب انفجاري غير طيّار وهو نترو جليسيرين وقد كانت نسبة نترو السيليلوز إلى نترو جليسيرين 55 : 45 . وهذا يعتبر كمية صغيرة نسبياً من نترو جليسيرين الذي يذيب نترو السيليلوز بصعوبة . إلا أن Abel و Dewar قد نجحا في تبني الأسيتون من أجل تصنيع مسحوق نترو جليسيرين . وهذا المسحوق هو مذيب لكلا المادتين الفعالة وهما : نترو السيليلوز ونترو جليسيرين , إن المنتج British Cordite لم يستخدم خارج الكومنولث البريطاني . إن المساحيق المصنوعة من نترو السيليلوز ، نترو جليسيرين ومزيج من الإيثر والكحول كمذيب ، قد حققت نجاحاً مؤقتاً حيث كان استخدام أي مذيب مزعجاً وقد أثبت عجزاً في التصنيع ، ولذلك فإن مسحوق نترو جليسيرين بدون مذيب طيار والمشتق من البالستيت ، قد أثار الكثير من الاهتمام والبحث وقد كان هناك عمل ودراسة حول تحسين مسحوق نترو جليسيرين بدون المذيب الطيار وهو يهدف إلى خفض واختزال محتواه من نترو جليسيرين . وباختيار نترو السيليلوز الملائم وبإضافة المذيبات غير الطيارة (عوامل المعالجة بالهلام) لما يسمى بالنموذج " Centralite " أو "كارباميت حسب المصطلحات البريطانية " وذلك كما في براءات الاختراع الممنوحة لـ Claessen تم تصنيع نموذجاً جديداً من مسحوق نترو جليسيرين أو ما يسمى بـ RP - 12 أو RP_2 - 12 بدءاً من عام 1912 وما فوق .

وقد استخدم هذا المسحوق بشكل كثيف خلال الحرب العلمية الأولى وذلك لأنه يقدم بسرعة أكبر بكثير من مسحوق نترو السيليلوز . وتصنيع هذا المسحوق أسهم بشكل كبير في المقاومة الطويلة للقوى المركزية في الحرب العالمية الأولى . وقد أدى الاستهلاك الكبير للمسحوق غير الدخاني خلال هذه الحرب إلى صعوبات في إنتاج كمية كافية ووافية من نترو جليسيرين . وفي ألمانيا وروسيا كانت هناك محاولات لاستبدال جزء من نترو جليسيرين بمركبات النترو العطرية مثل DNT أو "TNT السائل أو مزيج زيت من DNT أو TNT مع أيسومرات من TNT .

ولهذا المسحوق ميزات عدة . ففي مقارنة مع نترو جليسيرين تعطي مركبات النترو مسحوقاً ذو درجة انفجار منخفضة والتي تعطي تآكلاً أقل ووميضاً . وبالنسبة للمساحيق الحاوية على مركبات النترو مع نترو جليسيرين فقد تم تبنيها مؤخراً في الاتحاد السوفيتي .

أما بالنسبة للمحاولات لإحلال نترو جليسيرين جزئياً أو كلياً بنترو جليكول فقد لاقت نجاحاً ضئيلاً وذلك بسبب الضغط البخاري العالي للأخير والذي يسّهل التطاير وبالتالي فإنه يقلل من استقراره الباليسيتي (القذيفي) (تتغير الميزات القذيفية كلما تطاير نترو جليكول) .

ومؤخراً تم المحاولة وتجريب ثاني نترات جليكول ثاني الإيثيلين (نترو ثاني جليكول DGDN) وقد تبين أنه يمتاز بميزات تفوق نترو جليسيرين . ومع نترو جليسيرين ، يستحصل على معالجة جيدة بالهلام لنترو السيليلوز وذلك إن كانت نسبة نترو جليسيرين إلى نترو السيليلوز ليست أقل من 40 : 60 ، بينما مع نترو ثاني جليكول قد تكون النسبة منخفضة أكثر أي 20 – 45 من نترو ثاني جليكول إلى 80 – 55 من نترو السيليلوز وذلك لأن نترو ثاني جليكول يكون مذيباً أفضل لنترو السيليلوز أكثر من نترو جليسيرين . وهذا يسّهل التصنيع وفي نفس الوقت يعطي كتلة معالجة بالهلام بشكل أكثر تجانساً . ويمكن تقديم خيارات عدة فيما يتعلق بتركيب المسحوق مثل الزيادة في محتوى نترو السيليلوز أو عند إضافة

المكونات غير الذوابة والتي تغير على سبيل المثال في إخماد الوميض . إن المسحوق بلا مذيب وبدون نترو جليسيرين (مسحوق G انظر لاحقاً) له حرارة انفجارية متدنية وبالتالي يسبب تآكلاً أقل على الماسورة .

يعطي Gallwitz البيانات التالية حول تأثير حرارة الانفجار على تآكل الماسورة ، وبمسحوق نترو جليسيرين الذي لا يحوي مذيباً ويعطي حرارة انفجارية تقدر بـ 950 كيلو كالوري ، تتحمل الماسورة 1700 دورة بينما بمسحوق مشابه يعطي حرارة انفجارية تقدر بـ 820 كيلو كالوري ويتحمل 3500 دورة . إن انخفاض القيمة الكالورية للمسحوق بـ 130 كيلو كالوري ، تضاعف الحياة المفيدة والنافعة لقطر الماسورة الداخلي . وقد ثبت أن الاختزال الإضافي للقيمة الكالورية لمسحوق نترو جليسيرين غير ممكن ومستحيل . ولكن باستخدام نترو ثاني جليكول بدلاً من نترو جليسيرين ، أُستحصل على مسحوق بحرارة انفجارية تقدر بـ 690 كيلو كالوري والذي يطيل حياة قطر الماسورة الداخلي وبشكل ملحوظ أي ما يقارب 15.000 – 17.000 دورة . وقد عُرف مسحوق نترو جليسيرين أو مسحوق نترو ثاني جليكول في الولايات المتحدة الأمريكية باسم المسحوق ذو الأساس المضاعف ، كما أدى التحسين الإضافي أو الآخر إلى اختراع المسحوق اللاومضي . وقد جرت الاختبارات في العديد من البلاد ، بما في ذلك إضافة مركبات النترو العطرية إلى مساحيق نترو السيليلوز وأملاح البوتاسيوم إلى مساحيق نترو جليسيرين . وقد أعطى مسحوق نترو جليكول مع إضافة نسبة 2 % من K_2SO_4 وميضاً صغيراً .

وخلال الحرب العالمية الثانية ، في بريطانيا وألمانيا كان من المعتاد إضافة كمية لا بأس بها من نترو غواندين إلى مساحيق نترو ثاني جليكول وقد كان يسمى هذا في ألمانيا باسم مسحوق " gudol " . كما جرت محاولات عدة وأخرى لتحسين مساحيق نترو ثاني جليكول وذلك بالاعتماد على تقديم مواد مثل بنترايت

وسيكلونايت . وفي كلا الحالتين يستحصل على مسحوق ذو قيمة كالورية عالية . كما أن تصنع هذه المساحيق ليست السبب وراء مقاييس الوحدة الاختبارية التجريبية .

ميزات وخواص المسحوق اللادخاني

الميزات الفيزيائية :

إن الوزن النوعي لمسحوق نترو السيليلوز شبه الغرواني مع مزيج من الإيثر والكحول كمذيب يتراوح عادة من 1.54 – 1.63 ، على الرغم من أن الوزن النوعي لنترو السيليلوز نفسه يكون 1.66 . وهذا يشير إلى وجود مسامية معينة في المسحوق . تملأ المساحات إما بالهواء أو بكميات صغيرة من المذيب المتخلف . وحسب رأي Brunswig فإن 100 غ من المسحوق القشيري المحزز لنترو السيليلوز تحتوي على 4 – 8 سم^3 من الهواء .

إن مسحوق نترو جليسيرين والذي يكون بشكل كامل أو على الأغلب بشكل كامل غروياً ، وهو أقل مسامية ولذلك فإنه من الصعب اشتعاله أكثر من مسحوق نترو السيليلوز ويتطلب كبسولة تفجير أقوى .

إن الكثافة المثقالية للمسحوق تعتمد على أبعاد وشكل الحبيبات . وقد يستحصل على كثافة مثقالية عالية وبشكل ملائم وذلك بواسطة صقل الحبيبات وتغطيتهم بالغرافيت .

كما أن قيمته تحدد الحد الذي يمكن عنده ملئ علبة الطلقة أو حجرة المسحوق بالمسحوق .

وعادة للاستفادة من معظم سعة علبة الطلقة أو مقصورة المسحوق ، يجب أن تكون الكثافة المثقالية عالية قدر الإمكان ، فمثلاً عن طريق رفع قيمة المسحوق اللادخاني من 0.77 إلى 0.830 ازدادت الشحنة الخاصة بالبندقية من 2.65 إلى 3.2 غ وهذا أدى إلى زيادة في السرعة الفوهية والمعدّل . ومن حين لآخر قد يحدث أن تكون الكثافة المثقالية للمسحوق عالية جداً ، وفي هذه الحالة يبقى جزء

ملحوظ من فراغ المقصورة أو علبة الطلقة فارغاً . وبعد ذلك قد يبرهن على أن الاشتعال لا يعول عليه والاحتراق لا يكون متناسقاً تماماً .

وحسب رأي Brunswig على سبيل المثال ، فإن مسحوقاً بكثافة مثقالية تبلغ 0.850 تعطي نسبة إخفاق تصل إلى 0.07 % و hang fires بنسبة 1.2 % لكل 22.000 دورة بينما لم يظهر المسحوق ذو الكثافة المثقالية 0.820 مثل هذه المساوئ . تكون مساحيق نترو السيليلوز (شبه الغروانية) مسترطبة بشكل معتدل وفي جو مشبع ببخار الماء ، تكتسب نسبة 2.0 – 2.5 % من محتوى الرطوبة .

وفعلياً تكون مساحيق نترو جليسيرين (الغروانية) غير مسترطبة , وهذا يفسر السبب وراء حقيقة أن نترو السيليلوز في المساحيق المذكورة أخيراً لها صيغة غروانية ذات استرطابية منخفضة وباستخدام عوامل المعالجة بالهلام مثل DNT بدلاً من نترو جليسيرين ، تخفض استرطابية مساحيق نترو السيليلوز . وفي الولايات المتحدة الأمريكية تعرف هذه المساحيق تحت اسم مسحوق - NH (مسحوق غير استرطابي) .

الميزات الانفجارية :

منتجات التفكك :

إن نواتج تفكك المسحوق اللادخاني تشابه النواتج المشكلة بواسطة تفكك مكوناته أي نترو السيليلوز ، أو نترو السيليلوز مع إما نترو جليسيرين أو ثاني نترو ثاني جليكول . وفي مسحوق نترو السيليلوز تكون المنتجات الرئيسية للتفكك الانفجاري غازات قابلة للاشتعال مثل : N_2 , H_2O , CO_2 , H_2 , CO وفي مسحوق نترو جليسيرن يكون التفكك المتوسطي للغازات مشابهاً ولكن بسبب التوازن الأكسجيني المفيد ، تكون كميات من منتجات الاحتراق الكامل (CO_2 و H_2O) عالية . وفي نواتج تفكك المسحوق اللادخاني يوجد الميثان بكميات صغيرة وأحياناً سيانيد الهيدروجين أو الكربون .

إن تركيب منتجات تفكك المسحوق تختلف وتتنوع وذلك بالاعتماد على عوامل عدة ، وأهم هذه الضغط في مقصورة المسحوق وفي ماسورة البندقية أو المدفع والضغط بدوره يعتمد بشكل أساسي على كثافة التحميل . وهكذا ، فإنه على سبيل المثال ، تختلف وتتنوع نواتج التفكك المستحصل عليها من نفس المسحوق حسب كثافة التحميل (الجدول 161) وعلى كمية CO_2 وCH_2 التي تتزايد وعلى كمية CO وH_2 الذي ينخفض بينما تزداد الكثافة .

TABLE 161

AMOUNTS OF DECOMPOSITION PRODUCTS OF POWDER IN RELATION TO DENSITY OF LOADING

Δ	Pressure kg/cm²	CO_2	CO	CH_4	H_2	N_2	H_2O
0.1	730	9.6	44.8	0.7	20.7	10.3	13.9
0.3	3200	16.4	38.4	5.5	13.2	13.3	13.2

وقد يُستنتج هذا من الموازنة التالية التي تحدث مع انخفاض في الحجم :

$$CO + 3H_2 \qquad CH_4 + H_2O + 57\text{-}8 \text{ Kcal}$$

يكون التفاعل ناشراً للحرارة ، وهكذا بينما تبرد الغازات ينتقل توازن التفاعل إلى اليمين .

إن منتجات التفكك لمسحوق ما تختلف عند مسافات متنوعة والتي تبعد عن الفوهة وذلك لأن درجة الحرارة والضغط ينخفض بشكل ملحوظ مع حركة المقذوف على طول الماسورة . ويعطي Brunswig الأرقام التالية للبندقية من نموذج M / 88 (الجدول 162) .

TABLE 162

Travel of the base of the projectile mm	Temperature of gases °C	Pressure kg/cm²
200	1426	1385
300	1202	834
400	1060	577
500	965	434
600	877	339
693 (muzzle)	818	280

وبالإضافة إلى التفاعل المذكور أعلاه ، تحدث كذلك تفاعلات التفكك التالية :

$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2 - 135,2\ Kcal$$

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2 - 115,6\ Kcal$$

وهنا ، الارتفاع في درجة الحرارة يفضل إزاحة التوازن إلى اليمين بينما الزيادة في الضغط يزيح التوازن إلى اليسار . وقد بين Poppenberg و Stephan أن الضغط يؤثر على النظام (التركيبة) بقوة أكبر من درجة الحرارة وبهذا ترتفع محتويات CO_2 بينما محتويات CO تهبط وتنخفض في الوقت الذي يتحرك فيه المقذوف اتجاه الفوهة . إن معدل CO_2 : CO عند مواقع متعددة ومختلفة على طول الماسورة يختلف ويتنوع كما هو موضح في الشكل 163 .

TABLE 163

Travel of the projectile cm	18	28	50	70
$\frac{CO_2}{CO}$	0.298	0.324	0.362	0.393

ومن بين التفاعلات التي تستمر داخل الماسورة ، هناك التفاعل التالي الذي يستحق التوقف :

$$CO + H_2O \quad CO_2 + H_2$$

إن التفاعل يكون ناشراً للحرارة ويزاح التوازن إلى اليسار ، في الوقت الذي ترتفع فيه درجة الحرارة (الجدول 164) .

TABLE 164

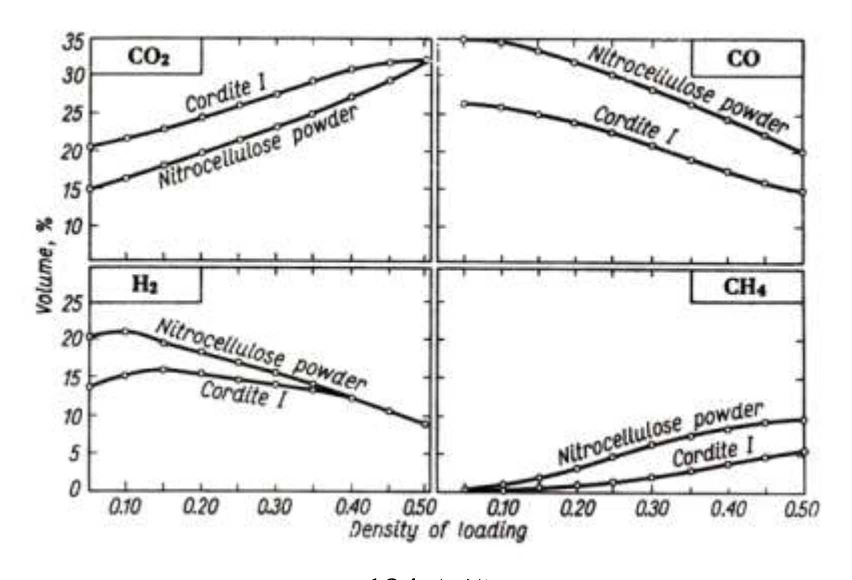
Temperature °C ⇌	$K=\frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$
1600	4.24
1405	3.48
1086	2.04
886	1.19
686	0.52

إن النتروجين الموجود على شكل مجموعات نترات في مكونات المسحوق على الأغلب تنقل بشكل كامل إلى النتروجين الجزيئي N_2 في النواتج النهائية للتفاعل . وقد تبقى كمية صغيرة من النتروجين على شكل أكاسيد نتروجين وخاصة إن كان المسحوق يحترق عند ضغط منخفض .

وأحياناً تحتوي الغازات الفوهية على الأمونيا الذي يكون من السهل الكشف عنه بواسطة الرائحة . تتشكل الأمونيا بواسطة التفاعل التالي :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 22.0\ Kcal$$

والذي يستمر عندما يكون هناك ضغطاً ملحوظاً بينما تبرد الغازات . ويتعزز هذا التفاعل بواسطة وجود جزيئات الحديد ف غازات الوقود الدفعي .



الشكل 184

يظهر الرسم البياني (الشكل 184) تأثير كثافة تحميل نترو جليسيرين ومسحوق نترو السيليلوز على كمية من CO_2 , CO , H_2 , CH_4 المنبعثة في نواتج الانفجار , وذلك حسب رأي " Andrew Nobel " يعطي مسحوق نترو جليسيرين " Cordite " نسبة أفضل من المنتجات المؤكسدة بشكل كامل .

قد تنفلت من الماسورة عبر طرف المغلاق وذلك بعد أن تُفتح كتلة المغلاق .

وقد تكون سامة لانفصال المدفع وذلك إن كانت نهاية المغلاق متوضعة في مكان محصور (برج المدافع البحرية ، الصهريج ... إلخ) .

لذا فإن تدفقاً من الهواء لإبعادهم كون ضرورياً ولازماً .

وقد تنشأ أخطار مشابهة بسبب ارتداد اللهب .

قام Kinight و Walton بفحص المنتجات المنتجة بواسطة احتراق المسحوق في فراغ محصور ، محاكياً بذلك برج المدفع البحري .

وبعد مرور عشرة ثواني من اشتعال 32 كغ من المسحوق ، كان التفكك التخميني للغازات في عبوة الاختبار (بسعة حوالي 25 م^3) كالتالي :

NO	1 % .
NO_2	7 % .
CO_2	17 % .
CO	28 % .
H_2	8 % .
CH_4	2 % .
N_2	37 % .

وبعد انقضاء 20 ثانية من احتراق المسحوق بشكل كامل تم تقديم هواء نقي إلى العبوة .

تنفجر منتجات الاشتعال الساخنة ثانية عند خلطها مع الهواء . إن التفكك التخميني للمنتجات بعد الانفجار الثاني كان :

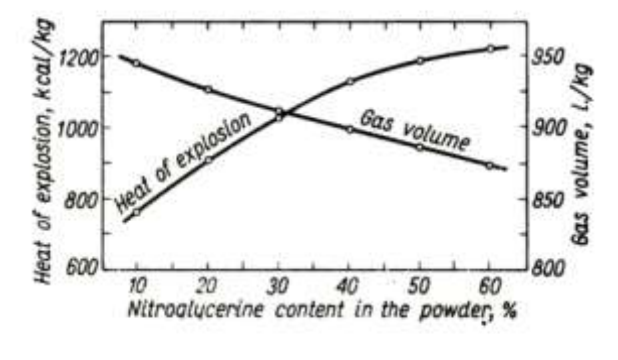
NO_2	1 % .
CO_2	8 % .
CO	9 % .
O_2	12 % .
N_2	97 % .

وبسبب وجود NO_2 و CO_2 فإن المنتجات الغازية تكون سامة جداً بالنسبة لحيوانات التجربة .

حرارة الانفجار ، حجم الغازات ودرجة حرارة نواتج الانفجار :

إن حرارة الانفجار تعتمد بشكل أساسي على تركيب المسحوق مثل : مسحوق نترو السيليلوز على محتوى النتروجين في نترو السيليلوز وفي مسحوق نترو جليسيرين على محتوى نترو جليسيرين .

إن تأثير تركيب المسحوق وخاصة محتوى نترو جليسيرين على حجم الغازات، حرارة ودرجة حرارة الانفجار توضح بواسطة الأرقام المعطاة في الجدول 165 (وذلك حسب رأي " Brunswig ") وبواسطة المنحنيات في الشكل 185 (وذلك بالاعتماد على سلسلة أخرى من التجارب قام بها نفس العالم) .



الشكل 185

TABLE 165

Composition of powder	1	2	3	4	5	6
Nitroglycerine	30	36	40	47	58	—
Nitrocellulose	65	52	50	53	37	100
Other non-explosive ingredients (centralite, vaseline etc.)	5	12	10	—	5	—
Volume of gases, V_0 (l./kg)	913	910	900	810	875	934
Heat of explosion (kcal/kg)	1030	935	1005	1090	1250	924
Temperature, t (°C)	2470	—	—	2850	2825	2230

وبوجه عام ، تعطي مساحيق نترو جليسيرين حرارة انفجارية أعلى ، وبذلك تكون درجة حرارة منتجاته أعلى من درجة الحرارة في مساحيق نترو السيليلوز وهذا يعني أن مساحيق نترو جليسيرين تكون آكالة أكثر للماسورة وأكثر وميضاً

إن المواد غير الانفجارية (مثل الفازلين) تضاف إلى مساحيق نترو جليسيرين وذلك لخفض حرارة الانفجار ودرجة حرارة اللهب . إن إضافة المواد الانفجارية " الباردة " مثل نترو جواندين لها نفس التأثير وقد كانت ظاهرة احتراق المسحوق اللادخاني موضوع العديد من الدراسات والأبحاث وعادة يأتي ذكرها في الفصول والفقرات التي تتحدث عن المتفجرات البالستية .

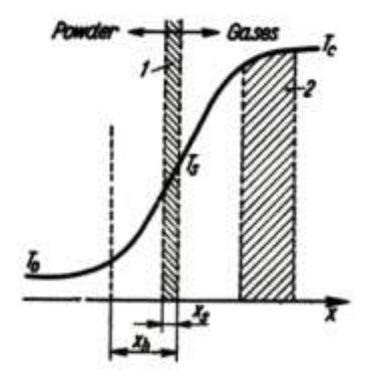
وبالنسبة للعلماء السوفييت Belayev و Zeldovich يتألف احتراق المسحوق الغرواني أو شبه الغرواني من المراحل التالية :

1 – تفكك المادة الصلبة وتشكل الغازات .

2 – التفاعل بين الغازات المؤدية إلى زيادة واضحة في درجة الحرارة بينما تبقى درجة حرارة السطح الصلب منخفضة نسبياً .

ويمكن توضيح هذه النظرية بيانياً بواسطة الشكل 186 حسب رأي Zeldovich . يشار إلى الثخانة بالرمز X .

إن التفاعلات الكيماوية لتشكل الغازي تحد في النطاق (1) من الثخانة X_P ، حيث يحدث تفاعل بين الغازات في النطاق (2) . إن درجة الحرارة داخل المسحوق هي T_o في النطاق (1) , والنطاق (2) هو T_S و T_C .



الشكل 186

داخل حبيبة المسحوق تتواجد طبقة مسخنة بإفراط ذات الثخانة Xh . وهنا يبدأ التفكك في الجزء الذي يشار إليه Xs . إن ثخانة Xs تكون صغيرة جداً وتشكل فقط حوالي 5 % من كامل ثخانة Xh . تُنقل الحرارة بواسطة الموصلية , الإشعاع ، الحمل .

إن معدل احتراق المساحيق اللادخانية تحدد بواسطة معدل انتقال القدرة من منتجات الاشتعال إلى المسحوق نفسه . وعادة ما يُقبل أن المسحوق الغرواني وشبه الغرواني يحترق بطبقات متوازنة . وفي الحقيقة ، يجب اعتبار هذا كتقريب وذلك لأن السطح المحترِق يكون غير مستوي ومغطى بنواتج المنجم بواسطة " hotter Spots " .

يقترح Rideal و Robertson . A.J.B أن بدء الانفجار الحراري لنترو السيليلوز يسبق بعملية تمييع وينطبق الشيء نفسه على مسحوق نترو السيليلوز.

وقد درس Huffington اشتعال الكورديت الذي كون بلا مذيب والكورديت والذي يحتوي على 56 % من نترو السيليلوز (N % 12.2) و 29 % من نترو جليسيرين و 4.5 % من الكاريباميت و 10.5 % من ثاني نترو تولوين إضافة إلى 2.45 % من كريوليت و 0.35 % من المادة الطيارة . وقد خلص إلى نتيجة مفادها أن احتراق الكورديت هو ظاهرة متقطعة بشكل أساسي والتي تُلحق فيها فترات من السكون باحتراق سريع غير عادي وغير طبيعي .

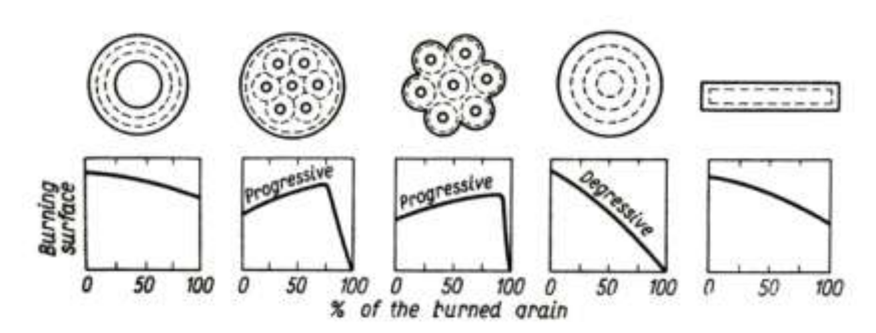
وضمن شروط معينة يكون هناك اتجاه وميل نحو نهاية مرحلة الاحتراق السريع للمكونات الأكثر استقراراً الخاصة بكورديت مثل (ثاني نترو التولوين) وذلك لتبقى غير متفككة أو متفككة بشكل جزئي فقط النسبة للمكونات الأخرى .

تبدو هذه التجارب وكأنها تلقي الضوء على أن الكورديت بلا المذيب كما يبدو أن نترو جليسيرين يكون موجوداً ككريات دقيقة وصغيرة جداً ، وبأن النموذج الثاني من الاحتراق المتقطع يكون بسبب الانفجار غير الحراري لهذه الكريات . وقد اقترح Viellie موازنة بسيطة أسّية وهي غالباً ما تستخدم للإشارة إلى معدل الاحتراق في المساحيق الغروانية وشبه الغروانية (أي المساحيق التي تحترق تقريباً بطبقات متوازنة)

$$. \, V = \mathbf{K}p^{n}$$

حيث K هي الثابت ، p هي الضغط و n هي الأس .

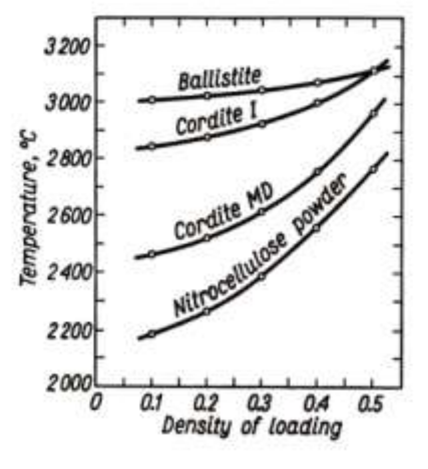
وبالنسبة للمسحوق شبه الغرواني فقد وجد Viellie أن n = 0.67 ومؤخراً قدم Zabudskii أن n = 0.93 . بما أن المسحوق اللادخاني يحترق طبقات متوازنة فإن شكل حبيبات المسحوق يمكن أن يكون له تأثير حاسم على نمط الاحتراق المتعادل (بسطح احتراق ثابت تقريباً) ، والمستمر (السطح المتزايد) المتناقص (السطح المتناقص) . الشكل 187 .



الشكل 187

إن النماذج المتعادلة والمستمرة هي الأكثر قيمة . ويسجل كل من Klein و Menster ، Elbe و Lewis أن درجة حرارة اللهب للمسحوق اللادخاني المحترق وباستخدام مزدوجة حرارية ، وقد وجدا أن بالقرب من السطح المحترق هناك طبقة بثخانة 0.6 ملم تقريباً والتي يحدث فيها قفزة مفاجئة في درجة الحرارة إلى الدرجة 120 0°م وعند ضغوط 25 – 50 كغ / سم^2 . وقد حسبوا من الأرقام التي حصلوا عليها أن درجة حرارة سطح المسحوق وذلك قبل الاحتراق مباشرة كانت 250 °م .

كما أن درجة حرارة منتجات الانفجار للمسحوق اللادخاني (درجة حرارة اللهب) تعتمد على كثافة التحميل ، والتي تزداد كلما ازدادت الكثافة . ويمكن إيضاح هذا بواسطة الرسم البياني في الشكل 188 .



الشكل 188

حيث يلاحظ ارتفاعاً ملحوظاً بشكل خاص في درجة الحرارة ، مع كثافة التحميل في مساحيق نترو السيليلوز أو مساحيق نترو جليسيرين التي تكون فقيرة بنترو جليسيرين وبالتالي بالأكسجين .

إن معرفة حرارة انفجار المسحوق اللادخاني هي ذات أهمية ملحوظة وذلك لأن السرعة الفوهية للمقذوف تعتمد بشكل كبير على هذا العامل . ولهذا السبب

فإن حرارة انفجار المسحوق المصنّع يجب تفحصها من حين آخر ، وإذا ما انشقت وانحرفت حرارة انفجار كمية معطاة من المسحوق عن القيمة المحددة ، فعندها يجب حساب الحجم اللازم والضروري من الشحنة وذلك لمقارنة السرعة الفوهية القياسية (المعيارية) ولهذا تستخدم الصيغة الاختبارية :

$$\mathbf{C}\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{K}$$

حيث C تشير إلى شحنة المسحوق ، Q إلى حرارة انفجار 1 كغ من المسحوق و K هي الكمية الثابتة لمقذوف ما والسرعة الفوهية المعطاة لنموذج أو نمط المسحوق .

وهكذا فإنه على سبيل المثال ، تعطي شحنة بوزن 4.3 كغ من المسحوق ذات حرارة انفجارية مساوية لـ 820 كيلو كالوري / كغ نفس السرعة الفوهية التي تعطيها شحنة بوزن 6.0 كغ من المسحوق مع حرارة انفجارية مساوية لـ 590 كيلو كالوري / كغ.

ويقدم J.Taylor الجدول التالي لحرارة التفكك الانفجاري ، حجم الغاز ، ومعدل احتراق نترو جليسيرين البريطاني ذو الأساس المضاعف ومساحيق ونترو السيليلوز الأمريكي ذو الأساس المفرد (الواحد) (الجدول 166) .

TABLE 166

Nitrocellulose powders (U.S.A.)	Heat of explosive decomposition (water liquid) kcal/kg	Gas volume (water vapour) l./kg	Linear coefficient for rate of burning from one surface in./sec/in²
Pyro Cannon Powder	875	955	0.40
NH Cannon Powder	765	978	0.38
FNH Cannon Powder	740	1005	0.355
Nitroglycerine powders (Great Britain)			
Cordite MD	1025	940	0.595
Cordite WM	1013	934	0.575
Cordite SC	970	957	0.50
Cordite NQ	880	1001	0.375
Cordite N	765	1058	0.315

وفي الجيش الألماني امتلك مساحيق نترو جليسيرين " ذات الأساس المضاعف " القيم الكالورية التالية : 1250 ، 1150 ، 950 و 820 كيلو كالوري / كغ . وتتميز مساحيق ثاني جليكول ثاني نترات بالقيم الكالورية : 930 ، 740 ، 690 كيلو كالوري / كغ (حسب رأي Gallwitz) .

الحساسية للارتطام والاحتكاك :

إن للمساحيق اللادخانية حساسية منخفضة للارتطام والاحتكاك ولا تشتعل عندما ترتطم بكريات البندقية وبذلك تكون آمنة عند استعمالها ومعالجتها في زمن الحرب .

وقد كان هناك عدة حوادث التي سببها الاشتعال المفاجئ لمسحوق نترو السيليلوز والتي كانت بسبب الاحتكاك العنيف بين الحافة الحادة لصندوق الثقيل وتبعثر المسحوق على الأرض ، يكون مسحوق نترو السيليلوز حساساً بشكل خاص للاحتكاك عندما يكون ساخناً .

وقد جرت حوادث عدة بسبب اشتعال المسحوق الساخن وذلك عند إبعاده عن المجفف وقد كان هذا بسب الاحتكاك .

وهنا تلعب كهربة المسحوق عند التجفيف دوراً هاماً (انظر فيما بعد) في رفع وزيادة إمكانية الشحنة الكهربائية وقد أدى هذا إلى تنظيم وقانون يقر أنه يجب عدم رفع وأخذ المسحوق من المجفف قبل أن يبرد .

كذلك فإن مسحوق نترو السيليلوز يكون أكثر حساسية للاحتكاك أكثر من مسحوق نترو جليسيرين ، على الرغم من أن الأخير يكون أكثر حساسية للارتطام (وذلك بسبب وجود نترو جليسيرين) .

الحساسية للتفجر :

حسب رأي Kast ، فإن مسحوق نترو السيليلوز لا يتفجر حتى عندماُ بدأ بقوة كبيرة (مثلاً 50 غ من حمض البكريك أو 100غ من التيتريل) إلا أنه قد ينفجر بمعدل يتراوح من 1000 إلى 1800 م / ثا . وعلى عكس ذلك فقد وجد T.urbansk و Galas أن المسحوق اللادخاني ينفجر بمعدل يتراوح من 3800 إلى 700 م / ثا وذلك عندما يبدأ بواسطة 20غ من حمض البكريك . وبأن معدل التفجر يعتمد إما على كثافة التحميل أو على ما إذا كانت موجة التفجير تنتقل بشكل متعامد أو متوازي في المساحيق ذات الشرائط (الخطوط) العريضة مع سطح هذه الخطوط (الشرائط) . والأرقام الموجودة في الجدول 167 تميز الظاهرة التي تم ملاحظتها (يوضع المسحوق في أنابيب حديدية بقطر 26 / 33 ملم وقد استخدمت كمية 20 غ من حمض البكريك من أجل البدء) .

TABLE 167

Type of powder	Way of loading	Density	Rate of detonation m/sec
Nitrocellulose powder			
Rifle flake non-polished powder	loosely poured	0.79	3800
Rifle flake polished powder	loosely poured	0.93	5300
Cannon strip powder French type BC, 0.55 mm thick	circles laid perpendicularly to the tube axis	1.45	7010
Nitroglycerine powder			
Ballistite, 1.3 mm thick	circles laid perpendicularly to the tube axis	1.53	7445–7615
Ballistite, 3 mm thick	circles laid perpendicularly to the tube axis	1.52	7720–7125

إذا ما وضعت خطوط المساحيق أو الأنابيب على طول محور الماسورة فإنه يكون من الصعب جداً تفجير المسحوق . ويتطلب الأمر استخدام بادئ أقوى وغالباً ما يحدث الانفجار بمعدل 1500 م / ثا وذلك بدلاً من التفجر. إن الأرقام المجدولة في الجدول 168 تشير إلى نفس شروط وظروف البدء (20 غ من حمض البكريك) في أنبوب 26 / 33 ملم . كذلك ذكر Medard التجارب التي جرت وتمت في فرنسا من قبل Vieille في بداية عام 1906 وDautriche (1913) Burlot (1920 – 1926) ومن قبله هو نفسه في عام 1938 . وقد وجد Dutriche أن مسحوق نترو السيليلوز BM1702 الذي يكون على شكل عصابات وشرائط بثخانة 44 ملم ينفجر بمعدل 6560 – 7200 م / ثا وذلك عندما يبدأ بـ 50 غ من حمض البكريك .

وقد وجد Burlot نفس الأرقام . فقد تفحص كذلك تأثير ارتطام الوزن الساقط أو ارتطام كرية البندقية . وما يحدث هو مجرد احتراق فجائي وليس هناك أي تفجر .

إلا أنه في تجاربه الأخيرة وجد Burlot أن مسحوق نترو السيليلوز (Poudre BM9-in strips) يمكن أن ينفجر تحت تأثير الصدمة التي تقدمها

كرية البندقية " D " (بقطر داخلي يبلغ 8 ملم ، ووزن 7.5غ) . ولها سرعة تزيد عن 1200 م / ثا (مثلاً 1266 م / ث ا) .

قابلية الاشتعال :

إن درجة حرارة اشتعال مسحوق نترو جليسيرين اللادخاني تقارب الدرجة 180 °م وبأن درجة حرارة مسحوق نترو السيليلوز هي حوالي 200 °م أما الاشتعال باللهب المباشر وخاصة لهب مسحوق نترو جليسيرين فإنه يكون صعباً نوعاً ما وعملياً تستخدم كبسولة تفجير غير مباشرة للمسحوق الأسود وذلك لكون الأخير يشتعل بواسطة كبسولة تفجير .

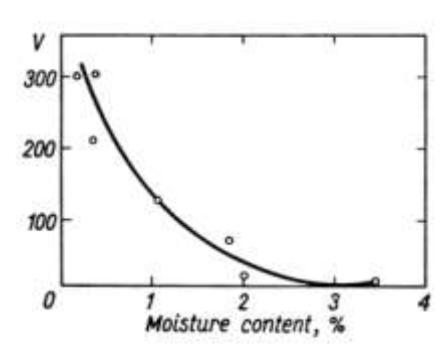
ولقد كان من المعروف ولزمن طويل أن المسحوق اللادخاني تتم كهربته بسهولة وبأن الشحنة الكهربائية قد تسب إشتعاله . وعندما يجفف فإنه تم كهربته بسهولة بواسطة عمليات الاحتكاك التي يقدمها التيار من الهواء الدافئ والجاف . ويعرّض المسحوق لعملية كهربة قوية جداً وذلك عندما يصقل وسبب ذلك هو الاحتكاك الذي يتم بين الحبيبات وبين الحبيبات والكرات الخشبية .

حسب دراسات Nash ، تتم كهربة مسحوق نترو السيليلوز Ec تحت تأثير تيار هوائي وعند درجة الحرارة 65 °م وكلما كان المسحوق جافاً ، كلما كان هناك مجال لكهربته .

TABLE 168

Type of powder	Way of loading	Density	Rate of detonation m/sec
Nitrocellulose powder			
BC strip powder 0.55 mm thick	strips laid along the bore	0.95	1495–1150 (explosion)
Nitroglycerine powder			
Ballistite 1.3 mm thick	strips laid along the bore	1.23	no detonation
Ballistite 3 mm thick	strips laid along the bore	1.24	2250–1965

إن اعتماد الفلطية على محتوى الرطوبة في المسحوق موضح في الرسم البياني في الشكل 189 . وكما يمكن لنا أن نرى ، فإن المسحوق بمحتوى رطوبة تزيد عن 1 % لا يمكن كهربته إلى ما يزد عن 300 فولط .



الشكل 189

أما المسحوق الغرواني فإنه يكهرب بقوة كبيرة ، فمثلاً مسحوق بيرو السيليلوز المعالج بالهلام مع مزيج من الكحول والإيثر عندما يسخن إلى الدرجة 50 °م يمكن أن يشحن إلى حد 3200 فولط وذلك تحت تأثير تيار الهواء الساخن . وبعد أن يبرد إلى الدرجة 15°م ويعرض لتيار هوائي بارد تهبط الفلطية في غضون 5 دقائق إلى 2200 فولط ، وبعد مرور 20 دقيقة تهبط إلى 900 فولط ، والذي تبقى بعده الفلطية الأخيرة ثابتة . إن المسحوق الذي تمت كهربته إلى 2300 فولط يحتفظ بشحنة من هذه الفولطية لزمن طويل وذلك إن تم تعرض لتيار هوائي بارد . وقد أثبت Nash بشكل اختباري إلى أن تفريغ الكهرباء المتراكمة قد يؤدي بمسحوق Ec لأن يشتعل وذلك إن وصلت الفلطية إلى 20.000 فولط . وبالاعتماد على هذا توصل إلى نتيجة مفادها أن مسحوق Ec لا يمكن اشتعاله في المجفف تحت تأثير تفريغ الكهربائية وذلك لأن إشعاله لشحنة ذات جهد كهربائي عالي لازماً ويحتاج إليه أكثر من الشحنة التي يُشحن إليها عند التجفيف .

وعلى الرغم من ذلك فإنه يبدو أن الحوادث العديدة التي حدثت بواسطة اشتعال المسحوق الساخن عندما يؤخذ من الجفف ، كان سببها تفريغ الكهرباء الستاتيكية (إثارة حساسية المسحوق للاحتكاك) وذلك لأن التسخين قد يكون ممكناً هنا كما ذكرنا أعلاه .

كذلك فإن عدد من الانفجارات في المسحوق اللادخاني خلال الصقل تعزى وتنسب إلى عملية الكهربة والتفريغ اللاحق للكهرباء . وعملياً فإن التأريض الحذر للاسطوانات المستخدمة من أجل الصقل يكون محمياً ومصاناً بشكل كافي ووافي بالغرض . وقد يكون هناك خطراً إن تم شحن المذيب (وخاصة الإيثر) بالكهرباء الساكنة ومن ثم يفرغ بواسطة الشرارة . وهذا الموضوع سوف يدرس لاحقاً .

وقد بيّن Langevin و Biquard أن تبخر السائل (الكحول ، الإيثر ، البنزين) لا يكهرب المذيب المتبقي , وبالتالي فإن تبخر المذيب في المجففات لا يمكن أن يؤدي إلى كهربة المسحوق . وفي رأي هؤلاء العلماء ، قد يشتعل مسحوق نترو السيليلوز بواسطة تفريغ المكثف عند فلطية تبلغ 3000 فولط ، وذلك إن كانت شحنة المكثف أعلى من 0.3 μ F . وحسب العمل الذي قدمه Brown و Kusler و Gibson فإن نترو السيليلوز الجاف يمكن أن يشتعل بواسطة تفريغ 0.062 J من القدرة ، وقد يشتعل مسحوق نترو السيليلوز اللادخاني بواسطة تفريغ 4.7 J من القدرة بينما يكون المسحوق المعالج بالغرافيت أكثر صعوبة للاشتعال ويتطلب قدرة تفوق 12.5 J . ويعتقد العلماء الإنكليز (Morris) أن هذه الأرقام يجب أن تكون منخفضة بشكل ملحوظ 0.3 – 0.6 J . أما الهيئة الفرنسية التي تدعى باسم : The French Comite Scientifique des Poudres فقد جمعت بيانات إحصائية تشير إلى أن 75% من الحوادث تشتمل على الاشتعال قد حدثت مع المسحوق المجفف بشكل كامل ومن بينها كان 41 % من الحوادث بسبب كهربة المسحوق بواسطة الاحتكاك و

34 % منها بسبب أسباب غير واضحة مثل (الاستقرار الكيماوي غير الكافي للمسحوق) .

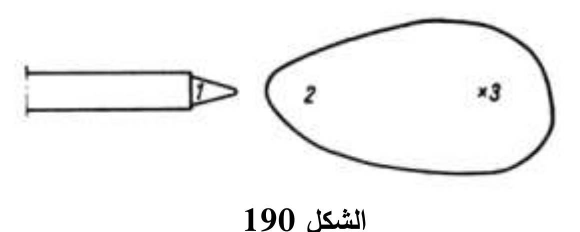
إن النسبة المتبقية من الحوادث وهي 25% التي تشتمل على الاشتعال كان سببها في الحقيقة أن المسحوق يحتوي على كمية لا بأس بها من المذيب ومن بين هذه الحالات 19.5% نشأت عن كهربة المسحوق نفسه بواسطة الاحتكاك و5.5% بواسطة كهربة المذيب نفسه . وبشكل عام ثبت أن التكهرب مصدر 60% من الحوادث التي يشتعل فيها المسحوق .

الميزات الميكانيكية

بالنسبة للميزات الميكانيكية للمساحيق ذات الأساس المضاعف وخاصة بالنسبة للصواريخ الكبيرة فإنها سوف تناقش لاحقاً .

اللهب وطرق إخماده

إن تفريغ مدفع يترافق على الأغلب بلهب (وميض) متوهج والذي يكشف في الليل مكانه وموقعه ، والتجارب التي أجريت وخاصة باستخدام أفلام سينمائية ، قد أعطت الصورة التالية عن كيفية نشوء اللهب الأولي الذي يكون على شكل تضيق تدريجي ذات لون أحمر غامق ينشا بواسطة غازات قابلة للاشتعال والتي تنفلت من الماسورة . وهذه الغازات تختلط مع الهواء لتشكل خليط قابل للاشتعال ، و إن كانت درجة حرارة المزيج عالية بشكل كافي ، فإنها تشتعل عند النقطة (النهاية) الأبعد عن الفوهة (الشكل 190) .



الشكل 190

قد ينتهي احتراق المزيج بانفجار وذلك إن كان تركيبه ملائماً ومناسباً . يترافق انفجار الغاز بلهب براق ولامع ، وهذا اللهب الثانوي يكون إهليلجياً ومرئياً لمسافة كبيرة .

إن أبعاد اللهب وكثافة الوميض تعتمد إلى حد كبير على القطر الداخلي للمدفع فمثلاً ، طلقة من مدفع بحري بمقدار 30 سم تعطي لهباً ثانوياً يصل إلى طول 50 م والذي يكون مرئياً لمسافة 50 كم .

والظروف التالية تفضل شكل لهباً ثانوياً :

(1) وجود الغازات التي تشكل خلطات قابلة للاشتعال في النواتج الغازية المتشكلة بواسطة انفجار الشحنة (في الغازات الفوهية) .

(2) درجة الحرارة العالية الفوهية . ومن جهة أخرى ، فإن وجود مواد بين نواتج الانفجار يمنع انفجار خلطات الغاز تقلل من إمكانية حدوث اللهب الثانوي.

ومن بين المكونات القابلة للاشتعال الهامة هناك الهيدروجين ، أول أكسيد الكربون والميثان والذي يشكل خلطات انفجارية مع الهواء . وقد تمت مناقشة التفكك الغاز سابقاً في هذا الفصل . وحسب رأي Roszkowski فإن الحدود الانفجارية لهذه الغازات مع الهواء هي :

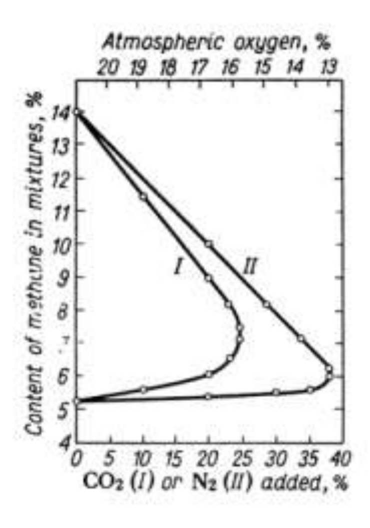
الهيدروجين	9.2 – 68.5 %
أول أكسيد الكربون	13.0 – 77.6 %
الميثان	5.5 – 13.2 %

وقد كان للميثان أضيق الحدود بحيث أن الطلقة التي توّلد فيها كمية كبيرة من الغاز لا يستحب لها أن تقدم وتعطي لهباً ثانوياً . كما أن الضغط العالي في الماسورة يفضل تشكل نسبة كبيرة من الميثان وبالتالي فإن كثافة الشحنة العالية تقلل من احتمالية حدوث اللهب الثانوي .

وهناك عامل آخر في عملية خفض وتقليل احتمالية حدوث اللهب الثانوي وهو الزيادة في تركيز الغازات غير الملتهبة (CO_2 و N_2) في المنتجات المشكلة

بواسطة التفكك الانفجاري للمسحوق . وبما أن محتوى النتروجين في هذه المنتجات يكون محدداً بواسطة محتوى النتروجين للمسحوق ، فإن العامل الوحيد الذي يمكن أن يتغير إلى حد أي حد كان هو محتوى ثاني أكسيد الكربون ، حيث يُعزز الضغط العالي ودرجة الحرارة المخفضة التفاعلات من أجل تشكل CO_2 .

ويزعم Coward و Hart well أن الحدود الانفجارية لخليط الميثان – الهواء تضيق بواسطة إضافة CO_2 أو N_2 (الشكل 191) . إن خلطات الميثان – الهواء الحاوية على حوالي 50 % من CO_2 هي خلطات غير انفجارية ، كما أن وجود بخار الماء في خليط الميثان – الهواء قد يفرض نفس التأثير الذي يعطيه وجود CO_2 إلا أن كميات صغيرة من بخار الماء تزيد من إمكانية أن خليط الغاز سوف ينفجر ، وهذا يفسر ملاحظة أن اللهب الثانوي



الشكل 191

يتطور بسهولة أكبر وذلك عندما يحدث الإطلاق في جو رطب . والمكون الأخير الذي يراعي الانفجار في خلطات الغاز هو ثاني أكسيد النتروجين الذي قد يرد على شكل كميات صغيرة وذلك كنتيجة للتفكك غير الكامل للمسحوق .

إن درجة حرارة غازات الوقود الدفعي تعتمد على حرارة الانفجار وعلى شكل التفكك الغازي . ولذا فكلما كانت حرارة الانفجار عظيمة وبالتالي درجة حرارة الغازات ، كلما كان من السهل نشوء اللهب الثانوي بسهولة .

إن المساحيق ذات القيمة الكالورية المنخفضة قد لا تعطي لذلك لهباً ثانوياً وذلك إن كانت درجة حرارة الخليط الغازي أدنى من درجة حرارة الاشتعال .

إن درجات حرارة اشتعال أكثر المكونات الغازية أهمية لمنتجات الانفجار (H_2 ، CO و CH_4) في خلطات الميثان – الهواء تقع ضمن الحدود التالية :

الهدروجين 390 – 620 °م

أول أكسيد الكربون 610 – 725 °م

الميثان 730 – 790 °م

وهذا يظهر بوضوح ميزة انتقال التوازن باتجاه تشكل نسبة كبيرة من الميثان. ومن عدد كبير من البيانات العملية تم الاستنتاج أن المسحوق سوف يكون بلا وميض إن كانت الحرارة المنبعثة عند التفكك دون القيمة التحدية المعينة .

إن التأثير الحراري للانفجار يعتمد على نموذج ونمط المعدات الحربية أي على قطر وطول الماسورة والتي تتراوح من 800 كيلو كالوري / كغ بالنسبة للمدافع الكبيرة إلى 1000 كيلو كالوري / كغ بالنسبة للمدافع الأصغر . ولذلك يمكن إنجاز عملية اللاوميض إما بواسطة إضافة مكونات (انفجارية) فعالة والتي تقلل من حرارة الانفجار (مثل نتروجواندين ، DNT) أو المكونات الخاملة (غير الانفجارية) مثل الفازلين ، سينترالييت Centralite... الخ إلى الوقود الدفعي .

إن المواد التي تمنع تطور اللهب الثانوي هي تلك التي تمنع حدوث تفاعلات الاحتراق . وأقوى هذه المواد التي يعرف عنها امتلاك هذه الميزة هو أيون البوتاسيوم . وقد أشار Dautriche إلى قدرته على منع تطور اللهب الثانوي في

بداية عام 1908 . ومنذ ذلك الحين استخدم نترات البوتاسيوم في تصنيع الشحنات التي تقل ويخفض من اللهب المضافة إلى شحنات من الوقود الدفعي العادي .

وقد برهن Fauvean و Lepaire أن إضافة المواد مثل كلوريدات المعادن القلوية والترب القلوية إلى الشحنة يقلل من ميله ونزعته إلى تطوير اللهب الثانوي وهنا يُتوصل إلى النتيجة بواسطة منع حدوث تفاعل الانفجار وليس بخفض درجة حرارة الغازات ، ويمكن البرهنة على هذا عن طريق حقيقة أن أملاح الترب القلوية (مثل $CaCl_2$) والمعادن التي لها حرارة تبخر عالية وحرارة تفكك ملحوظة عند درجة الحرارة العالية لا تمنع تشكل اللهب الثانوي ، وعلى العكس من ذلك ، فإن المانع المطابق للانفجارات الغازية هو كلور البوتاسيوم الذي لا يكون له حرارة تبخر عالية ولا حالات تفكك عند درجات الحرارة التي تم التوصل إليها ضمن الماسورة .

وقد وجد Pretter أن كلور البوتاسيوم الذي يرش في مزيج من أول أكسيد الكربون والهواء يرفع وبشكل ملحوظ درجة حرارة الاشتعال لهذه الخلطات (الجدول 169) ولكنه لا يؤثر على درجة حرارة اشتعال خلطات من الهيدروجين مع الهواء . وقد تبين أن كلور البوتاسيوم يطيل من فترة التحريض (أي الفاصل الزمني بين الزمن الذي يبدأ عنده تسخين المزيج الغازي ولحظة الانفجار n) .

وقد وجد Pease أنه في وعاء بجدران مغطاة داخلياً بكلور البوتاسيوم يضع تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين لعملية منع ملحوظة وتطول فترة لتحريض بمقدار ألف مرة .

TABLE 169

EFFECT OF KCl ON THE IGNITION TEMPERATURE OF MIXTURES OF CO WITH AIR

Content of KCl in mg per litre in the gas mixture	Ignition temperature (°C) of the mixture with air containing		
	24.8% CO	44.1% CO	67.3% CO
0	656	657	680
0.4	—	750	800
0.5	730	—	820
0.7	—	810	900
1.0	790	850	1020
1.3	810	—	—
2.0	890	950	—
2.5	—	1000	—
3.0	970	—	—
3.5	1010	—	—

إن تأثير أيونات البوتاسيوم يعبر عنه بواسطة قدرته على بدء اتحاد H الحر وذرات O وجذور OH مع الجزيئات الخاملة وبهذا تتكسر سلسلة التفاعلات . تنشأ الذرات الحرة للهيدروجين والأكسجين وجذور OH منتجة لسلسلة التفاعلات التالية :

$$H_2 + O2 \longrightarrow 2OH$$
$$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$$
$$H + O_2 \longrightarrow OH + O$$
$$O + H_2 \longrightarrow OH + H$$
$$CO + OH \longrightarrow CO_2 + H$$

إن فحص طيف اللهب لخليط من الهيدروجين والأكسجين لا يشير في الواقع إلى حقيقة أن ذرات الهيدروكسيل تشترك في هذا التفاعل . ووجود جذور OH كمنتجات وسيطية للتفاعل بين الهيدروجين والأكسجين أشير إليها بواسطة تفحص الطيف الامتصاصي لخليط من هذه الغازات المسخنة إلى درجة حرارة عالية (فوق 1000 °م) وبواسطة تفحص الطيف الامتصاصي لبخار الماء عند درجة حرارة 1500 °م وأعلى من ذلك (Bonhoeffer و Reichardt) Avramenko و Kondratyev 44 ، 45 ، Dwyer و Oldenberg) .

إن تفحـص منهـاج التفـاعلات الانفجاريـة الغازيـة بواسـطة المطيافيـة الامتصاصـية الحركيـة التـي ابتكرهـا Norrish و Porter أمـر يسـتحق الاهتمـام والتوقف بشكل خاص . وبهذه الطريقة ، يؤكد Norrish أن وجود الجذر OH كمنتج وسيطي في تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين ، وفي احتراق هيدروكربونات في جو من الأكسجين وفي التفاعلات الأخرى التي يكون فيها الماء واحداً من المنتجات النهائية ، تعزز أيونات البوتاسيوم تفاعلات تكسير السلسلة التالية :

$$H + He \longrightarrow H2$$
$$H + OH \longrightarrow H2O$$
$$O + O \longrightarrow O2$$
$$CO + O \longrightarrow CO2$$

وقد أظهرت الفحوصات والدراسات أن أملاح المعادن القلوية الأخرى ليست فعالة في إخماد اللهب الثانوي مثل أملاح البوتاسيوم . وقد جرت تجارب عدة لتوضيح فيما إذا كانت المواد المانعة للخبط المعروفة مثل رصاص تيترا إيثيل أو كربونيل النيكل تمنع تطور اللهب الثانوي أم لا .

وقد أثبتت هذه التجارب أنه ليس لها تأثير على تطوره . وعملياً ، قد تستخدم طريقتين من أجل إزالة وميض لهب المدفع , أي أنه إما أن يقدم مسحوق خاص عديم الوميض وحاوي على نترو جواندين أو DNT ، و خليط صغير من سلفات البوتاسيوم أو شحنات خاصة لتخفيض الوميض والحاوية على أملاح البوتاسيوم ، يضاف إلى شحنات من المسحوق اللادخاني أحياناً تخلط أملاح البوتاسيوم مع مادة انفجارية ضعيفة (مثل DNT) لتسهيل تشتت ملح البوتاسيوم في خليط من الغازات .

إن أغلبية هذه الطرق المعدّة من أجل إبعاد اللهب تؤدي إلى زيادة في الدخان. ويستحصل على أفضل النتائج في هذا المجال بواسطة إضافة نتروجواندين إلى الوقود الدفعي . وهذا إما أن لا يزيد الدخان مطلقاً أو يزيده ولكن إلى حد معين فقط (وتشكل الدخان سوق نناقشه لاحقاً) .

إن المكونـات القابلـة للاشـتعال فـي المنتجـات المتشـكلة عنـدما تنفجـر شـحنة الوقود الدفعي تعطي دفعاً لارتداد اللهب ، وهذا قد ينشأ عندما تنفتح كتلة المغلاق في المدفع بسبب التيار الهوائي في الماسورة وقد تزداد شدة هذا التيار الهوائي بواسطة الريح التي تنفخ في اتجاه يعاكس اتجاه النار . بعد ذلك فإن اشتعال الغـازات السـاخنة المختلطـة مـع الهـواء ينشـأ عـن المخلفـات فـي الماسـورة (المخلفات الدخانية لعبوة الطلقة ، الخام المتوهج) .

وأحياناً لا توقف الغازات الاحتراق بعد إطلاق الطلقة وتستمر في الاحتراق بعد فتح علبة المغلاق . يخلق ارتداد اللهب خطراً كبيراً بالنسبة للطعم وذلك لأنه يسبب اشتعال شحنات من المسحوق المحضر من أجل طلقات لاحقة أو المقدّمة إلى الماسورة .

أما بالنسبة للهب الثانوي فإن إضافة أملاح البوتاسيوم إلى المسحوق يمنع تطور ارتداد اللهب ، وفي البنادق والمدافع الحديثة ذات العيار الثقيل يُمنع تطور ارتداد اللهب بواسطة نفخ إما الهواء أو تيار من الماء عبر الماسورة وذلك مباشرة بعد كل طلقة .

تشكل الدخان :

إن مساحيق نترو السيليلوز ونترو جلسيرين يجب أن تدعى « بالمساحيق الدخانية بشكل طفيف » وذلك لأن اسم عديمة الدخان ليس دقيقاً . يتألف الدخان من نترو السيليلوز ونترو جلسيرين بشكل أساسي من بخار الماء . والطلقات من الأسلحة الصغيرة أو المدافع ذات العيار الصغير تكون دخانية بشكل طفيف أو على الأغلب لا دخانية بالعكس فإن المدافع ذات العيار الثقيل تعطي أحياناً كمية ملحوظة من الدخان .

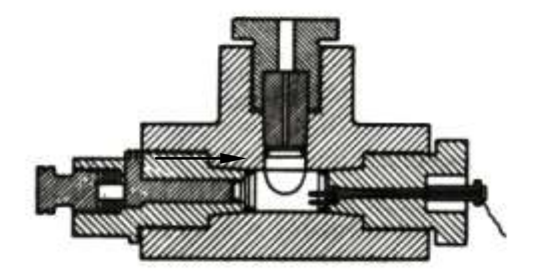
إن وجود معدن منزوع من داخل الماسورة ومن حزام الإدارة في منتجات احتراق الوقود هي سبب جزئي للدخان وقد لوحظ أن أغلبية العلاجات من أجل منع تطور اللهب تؤدي إلى زيادة في الدخان (مثل أملاح البوتاسيوم التي تعطي

دخاناً أبيض اللون ، ومركبات النترو العطرية تعطي دخاناً ومادياً مائلاً للأسود وذلك بسبب وجود الكربون غير المحترق) .

ونترو جواندين هو المادة المضافة الوحيدة التي لا تزيد بشكل ممكن تقديره التدخين ، كما أن احتراق المسحوق الأسود في المفجر يعطي كمية غير هامة من الدخان .

تفتت المسحوق اللادخاني :

يعطي كل مسحوق تفتتاً أو تآكل للماسورة إلى حد ما ، ويبعد عدد كبير من الطلقات ، قد يكون التآكل ملحوظاً وخاصة في المدافع الكبيرة وهذا يقلل من دقتها. إن تفتت مسحوق معين يعتمد قبل كل شيء على اللهب ، درجة الحرارة، كما تسبب مساحيق نترو جلسيرين بشكل خاص تآكلاً شديداً وذلك بسبب الحرارة العالية للانفجار ، فهي تمتلك درجة حرارة لهب أعلى من مساحيق نترو السيليلوز والمحاولات التي جرت للتقليل من حرارة انفجار مسحوق نترو جلسيرين بواسطة إضافة مواد خاملة بشكل انفجاري (الفازلين ، سينتراليت) أو المواد الفعالة ذات الحرارة الانفجارية المنخفضة (DNT) أريد من وراءها خفض معدل التفتت . وقد ضبط Viellie العديد من التجارب المكثفة حول التآكل في القنبلة المانوميترية ، والغازات الساخنة التي تنفلت عبر الفوهة ، تفتتها إلى الحد المحدد بواسطة وزن السدادة قبل وبعد كل تجربة ، والخسارة في الوزن اعتبرت مقياساً لتفتت المسحوق ، وقد بين Viellie أن الضغط الذي يكون أدنى من 1000 كغ / سم^2 ، الذي تكون بعده الزيادة الأخرى في الضغط من 2000 إلى 4000 كغ / سم^2 بلا تأثير .



الشكل 192

إن تآكل المعادن يختلف بالاعتماد بشكل كبير على درجة الانصهار ، وبالنسبة للمعادن المتنوعة يُشرح ويُعبر عن التآكل ، (التفتت) في ملم^3 من المعادن المزال عن الفوهة لكل غرام واحد من المسحوق حسب ما يلي :

البلاتينيوم 59 ملم^3

إيريديوم البلاتينيوم 74 ملم^3

النحاس الأصفر 326 ملم^3

الزنك 1018 ملم^3

ويعتبر Viellie أن التفتت يسببه انصهار المعدن والإنقذاف اللاحق للمادة المصهورة . إن تجارب Viellie ملخصة في الجدول 170 ، ويجب الأخذ بعين الاعتبار التأثير المفتت لنترو جواندين والذي يعزى لدرجة حرارة الانفجار المنخفضة .

وبعيداً عن العوامل الفيزيائية مثل درجة الحرارة والتأثير الميكانيكي للغازات ، فإن العوامل الكيماوية كذلك تسبب تفتتاً . وقد لاحظ Monni أن تفتت المسحوق اللادخاني يقل مع إضافة الفحم النباتي ، وقد يكون ذلك بسبب كمية إضافية من الكربون والذي يفيد في كربنة الفولاذ الذي قد يخضع لإزالة كربنة تحت تأثير CO_2 في درجة حرارة العالية وذلك حسب التفاعل التالي :

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

TABLE 170

EROSIVENESS OF VARIOUS POWDERS ACCORDING TO VIEILLE [11]

Type of powder	Charge	Pressure kg/cm²	Calculated temperature °C	Erosion mm³/g
Nitrocellulose powders				
Pistol T	3.55	2500	2675	7.4
Rifle BF	3.55	2200	2675	6.4
Nitroglycerine powders				
Ballistite 50% NG	3.55	2360–2540	3385	24.3
Cordite 38% NG	3.55	2500	–	18.1
Blackpowder				
Sporting (78% KNO_3)	8.88	1960	3530	4.5
Rifle (75% KNO_3)	10.00	2165	2910	2.2
Various explosives				
Blasting gelatine (94% nitroglycerine)	3.35	2460	3545	31.4
Nitroguanidine	3.90	2020	970	2.3

إن إزالة كربنة الفولاذ يزيد من مسامية المعدن ، كما أن امتزاز الغازات في المسامات قد يتكثف ويزيد من شدة فعل (التأثير) الصدأ , وبما أن الغازات تدخل المسامات عند ضغوط عالية ، ودرجات حرارة عالية وبعد ذلك تمدد وتتوسع والتي تفجر المسافات .

والعوامل التالية تقلل من التفتت والتآكل :

(1) الضغط الأعظمي المنخفض .

(2) درجة حرارة الانفجار المنخفضة .

(3) الاشتعال المتناسق والمتجانس للمسحوق ، الاحتراق المتجانس والاشتعال الكامل .

(4) أكبر محتوى من H_2 واصغر محتوى ممكن من CO_2 و CO في منتجات الانفجار .

لخفض التآكل أو التفتت من المرغوب بدا استخدام المساحيق التي تعطي حرارة انفجارية تقدر بـ 700 كيلو كالوري / كغ ودرجة حرارة تقدر بـ 2100 °م .

إن تأثير حرارة الانفجار على حياة الماسورة وقد درس سابقاً .

استقرار المسحوق اللادخاني :

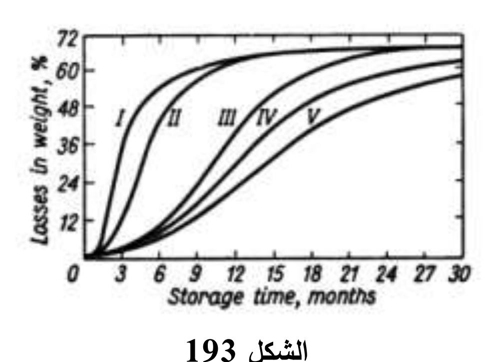
مباشرة بعد بدء تصنيع مسحوق نترو السيليلوز اللادخاني ، تبين أن المسحوق المستحصل عليه بواسطة التفكك الجزئي لنترو السيليلوز في مزيج من الكحول والايثر (وبشكل جزئي المسحوق الغرواني) له استقرار كيماوي أدنى من استقرار نترو السيليلوز الذي يشتق منه وهكذا يؤكد Viellie أنه عند التسخين إلى درجة الحرارة 110 °م ، فإن قطن البارود CP_1 يخضع لعملية إزالة نترجة مع انبعاث 0.04 سم^3 NO / ساعة / غرام . بينما المسحوق المستحصل عليه من هذه المواد وبدون مادة استقرار فإنه يخضع لإزالة نترجة عند أكثر من ضعفي المعدل وبشكل أساسي 0.01 – 0.15 سم^3 / NO / ساعة / غرام من المادة .

وبالأساس ، سبب هذه الظاهرة كان غير معروف ، وفي كل البلاد المنتجة للمسحوق اللادخاني تم البحث عن طرق جديدة لتحسين استقرار المسحوق . وقد بدأ هذا البحث Viellie ولكن على الرغم من التجارب المنهجية فقد توصل للجواب الخاطئ وما قام به Viellie هو تفحص المساحيق التي تخزن لفترة طويلة والتي يُفترض أن يبدأ بها التفكك . ولاحظ أن هذه المساحيق تحتوي على أقل مذيب متخلف أكثر من المساحيق الجديدة أي المساحيق المصنعة حديثاً التي تحتوي تقريباً 1 % من المذيب المتخلف (وبشكل أساسي كحول الايثيل الأقل طيارا، بينما حوت المساحيق القديمة على نسبة أقل من 1 % من هنا خلص إلى نتيجة مفادها أن استقرارية المسحوق تنخفض بسبب فقدان المذيب المتخلف وقد تتحسن استقراريته بواسطة نسبة أقل من المادة الطيارة والتي تكون كيميائياً مشابهة للمذيب . وفي الواقع تم التوصل إلى تحسين معين في الاستقرارية في عام 1896 بواسطة إضافة 2 % من كحول الأميل (النسبة التي يشار إليها هي الوزن الجاف لنترو السيليلوز) .

وبعد مرور عشرة سنوات (1906) تم ملاحظة أن هذه المساحيق تظهر علامات تفكك ، لذا فإن كمية الكحول المضاف تزداد إلى الحد 8 % ويشار لهذه المساحيق بالأحرف AM وبعدد يشير إلى محتوى كحول الأميل فيكون AM_2 ، AM_8 . وفي عام 1905 في البارجة اليابانية " Mikasa " انفجر بعض من مسحوق نترو الجلسيرين الانكليزي الذي يحتوي على كمية معينة من كلور الزئبق . وتتداخل هذه المادة مع اختبار الحرارة ويجعله من غير الممكن الكشف عن بداية التفكك في المسحوق (يمنع كلور الزئبق إعتام يود البوتاسيوم – ورقة اختبار النشاء بوجود N_2O_4) . وفيما بعد في عام 1907 حدثت كارثة والتي أثارت الاستنكار العالمي في كل أنحاء العالم وخاصة في فرنسا وقد كان هذا بانفجار مخزن المعالجة بالأمونيا على متن البارجة الفرنسية " Jena " ، وما زال البحث جارياً في أسباب حدوث هذه الكارثة عام 1911 عندما حدثت كارثة أخرى مشابهة وذلك عندما تفجر بعض المسحوق في 1906 والذي يحتوي على 8 % من كحول الأميل على البارجة " Liberte " وقد أصبح من الواضح أن تفكك المسحوق اللادخاني خلال مرحلة التخزين قد تسبب به بعض المعالجة أكثر من تطاير المذيب المتخلف (Buisson) .

لقد أظهرت الحوادث التي ذكرت أعلاه أن نترو السيليلوز لا يمكن اعتباره آمناً بشكل كامل حتى عندما ينقّى بحذر فهو غروانياً في الصيغة وهذا يكون بشكل جزئي أو بشكل كامل . كما بينت البحوث اللاحقة أن استقرار المسحوق عند درجات حرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة يعتمد على عدة عوامل . وهكذا فإن تفحص تأثير ثخانة نسيج القشيرة (الكسفة الرقيقة) أو الأنابيب على استقرار المسحوق في درجات حرارة 75 – 80°م وقد أظهر أنه كلما كانت ثخانة النسيج كبيرة كلما كان الاستقرار أعلى . وهذه العلاقة موضحة في الرسم البياني الذي قدمه Brunswig في الشكل 193 .

فقد أوضح المنحني (1) خسارة في الوزن (بالنسبة المئوية) في المسحوق الناعم (الدقيق) الأنبوبي (من أجل مدفع 3.7 سم) . والمنحني II يشير إلى حد ما إلى مسحوق أثخن من أجل مدفع 7.5 سم , والمنحني III يشير إلى مسحوق أثخن (من أجل مدفع 15 سم) , أما المنحني IV فإنه يشير إلى مسحوق ثخين (غليظ القوام جداً) (من أجل مدفع 20 سم) , والمنحني V يشير إلى أثخن المساحيق على الإطلاق (من أجل مدفع 30 سم) .



الشكل 193

TABLE 171

THE EFFECT OF AIR ON THE STABILITY OF NITROCELLULOSE POWDER

Method of drying the powder	Stability, min	
	at a temperature of 110°C (for reddening of litmus paper)	at a temperature of 135°C (for appearance of first brown fumes)
Dried in the air	285	50
5 days in absence of air	570	110
7.5 days in absence of air	825	180
10 days in absence of air, then in the open	1020	190

تحدث خسارة في الوزن تقدر 25 % في المسحوق الأنعم بعد مرور شهرين وربع . وفي المساحيق الأثخن قواماً ، يحدث بعد انقضاء فترة 4 ، 9 ، 10 ، 13 شهر . إن الاستقرارية المنخفضة للمسحوق اللادخاني بالمقارنة مع استقرار نترو السيليلوز تفسر بواسطة محتواها من المذيب المتبقي ومن نواتج أكسدة هذا المذيب . وبما أنه في المسحوق الأنعم تكون نسبة السطح إلى الوزن عالية ، لذا فإن

عمليات الأكسدة تكون أكثر ثخانة وشدة تتشكل كمية أكبر من منتجات (نواتج) تفكك المذيب المتخلف بواسطة الأكسدة وتأثيرها المدمر على استيرات النتريك (نترو السيليلوز ، نتروجلسيرين) في المسحوق يكون أكثر حدة وشدة .

والاكتشافات التالية تشير إلى أن التأثير الضار لهواء على استقرار مسحوق نترو السيليلوز الأخضر أي الذي يضغط حديثاً والحاوي على كمية لا بأس بها من المذيب (الكحول والايثر) (الجدول 171) .

وعندما يتحرر المسحوق من أغلبية المذيب في غياب الهواء فإن التجفيف اللاحق في الهواء الطلق لا يكون مضراً وذلك لأن كمية المذيب تكون غير ذات أهمية لتشكل منتجات أكسدة في الكمية التي قد تفرض الاستقرار .

وقد أظهرت تجارب كل من Swietoslawski ، T.urbanski ، Calus و Rosinski أن المسحوق القشيري الأخضر الذي يحتوي حوالي 15 % من المذيب يبعث ويصدر كمية محددة من الحرارة والتي تكون صغيرة جداً والتي يكشف عنها بواسطة المقياس الكالوري الدقيق الذي قدمه Swietoslawski . يتلاشى التأثير الحراري بعد أن يخزن المسحوق الأخضر لفترة طويلة معينة في وعاء كالومتري محكم الإغلاق إلا أنه يظهر ثانية إذا أضيف الأكسجين ، وبالتالي فإنه من المفترض أن مثل هذا التأثير قد يسببه تفاعلات الأكسدة بين الأكسجين المتبقي والأكسجين الجوي ، والمسحوق الذي يحوي على القليل من المذيب (المنقوع أو المجفف) لا يعطي مثل هذا التأثير الحراري وهذا يعني أن وجود مادة ذات قابلية طيارة منخفضة جداً : كحول الأميل وقد ثبت وتبرهن ضمن شروط محددة أنها ضارة باستقرار المسحوق .

وفي الواقع وجد أن كحول الأميل يتحول إلى نتريت الأميل والنترات بواسطة مفعول وتأثير أكاسيد النتريك الناتجة عن تفكك نترو السيليلوز . وهذه المواد تتأكسد فيما بعد لتشكل حمض فاليريك ونواتج فاليريت الأميل المميزة برائحتها ،

وهناك العديد من العوامل التي تؤثر على تفكك المسحوق خلال التخزين وأهم هذه العوامل هو درجة الحرارة .

إن تفكك المسحوق عند درجة حرارة مرتفعة لا يختلف بشكل كبير عن أستيرات النتريك نفسها أي نترو السيليلوز ونترو جلسيرين .

وكلما كانت درجة الحرارة عالية ، استمر تفكك المسحوق بشكل أكثر فعالية ونشاطاً مع خسارة إجمالية للنتروجين كـ NO و NO_2 والكربون كـ CO و CO_2 ينبعث الهيدروجين بشكل أساسي كماء وكمية الماء مع حدوث الزيادة في درجة حرارة تفكك المسحوق (وذلك حسب دراسات وبحوث Sapozhnikov . إن منهج تفاعل التفكك يكون مختلفاً عندما يخزن المسحوق في درجة حرارة الغرفة أو فوق تلك الدرجة . بعد ذلك تحدث عملية أكسدة ملحوظة وهي بشكل أساسي عملية أكسدة داخلية مع مجموعات ONO_2 التي تعمل كمواد مؤكسدة ولكنها تشتمل كذلك على الأكسجين الجوي والمذيب المتبقي

والمسحوق المعدّ من أجل الاستخدام في المناطق ذات المناخ الاستوائي يتطلب استقرارية عالية أعلى من المسحوق المستخدم في المناطق المعتدلة .

كذلك فإن المسحوق المخصص من أجل الأسطول يجب أن يكون له استقرار عالي وذلك لأنه قد ينقل إلى المناطق المدارية ، كما أن للرطوبة تأثير ضار ومؤذي على استقرار المسحوق ، فقد أكد Storm أن مسحوق نترو السيليلوز الجيد الذي يتحمل التسخين عند درجات حرارة 65.5 °م لمدة 400 يوم وبدون تفكك ملحوظ ، تظهر تفككاً واضحاً في غضون 175 يوماً وذلك عندما تخزن في نفس درجة الحرارة في جو مشبع ببخار الماء . والمسحوق الذي يختار بداية الاختبار ، يتحمل بالتالي التسخين لمدة 5 ساعات وفي درجة حرارة 135 °م وبدون حدوث انفجار ، بينما المسحوق الناتج عن الاختبار الثاني ينفجر عند نفس درجة الحرارة بعد مرور 10 دقائق .

إن سهولة التفكك بواسطة الرطوبة يلاحظ بشكل خاص في مساحيق نترو السيليلوز والتي تكون مسترطبة ولكنها تحوي أقل بكثير في المساحيق ذات الاسترطابية المنخفضة أي في مساحيق نترو جلسيرين وبالنسبة لـ Brunswig فإن مسحوق نترو جلسيرين الأنبوبي يفقد نفس الكمية من الوزن في الدرجة 46 °م في كل من الجو الرطب والجاف ، وذلك عندما يخزن لفترة 6 أشهر ، إن مسحوق نترو جلسيرين من نموذج كورديت يحتوي على الفازلين أي عامل للرطوبة يستحق الاهتمام والتوقف كذلك ، إذ أن استقراره في الجو الرطب هو نفسه بالنسبة للجو الجاف .

وحسب رأي Brunswig فإن إضافة نسبة 3 % من الفازلين إلى مسحوق نترو جلسيرين يحميه ضد التأثير الضار للرطوبة . وهذا المسحوق عندما يخزن في جو رطب وفي الدرجة 46 °م لا يظهر أية خسارة في الوزن لمدة تتجاوز 6 أشهر بينما مسحوق نتروالسيليلوز الشائع والمعروف والمخزن ضمن نفس الشروط من أجل المقارنة يظهر خسارة في الوزن تقدر بـ 7.1 % .

TABLE 172
THE EFFECT OF NITRIC OXIDES ON THE STABILITY OF NITROCELLULOSE POWDER

Duration of test, days	Powder without stabilizer	Powder with an addition of 7% amyl alcohol	Powder with an addition of 1% diphenylamine
	Nitrogen content of powder (%)		
0	12.10	12.40	12.50
7	11.05	11.0	11.20
13	10.68	9.85	9.60
21	9.18	9.40	9.41

إن مسحوق نترو السيليلوز مع الفازلين المضاف غير مقبول باليستيتاً ولذا فإن صمود هذا النوع ليس له أهمية بالنسبة لمساحيق نترو السيليلوز . وتفرض أكاسيد النتريك تأثيراً ضاراً جداً على استقرار المسحوق وبهذا يتم ضبط عملية إزالة النترجة السريعة ويعطي Viellie الأرقام التالية من أجل مسحوق نترو السيليلوز

والذي يحتفظ به عند درجة الحرارة 40° م ، وفي جو يحتوي على ثاني أكسيد النتروجين (الجدول 172) .

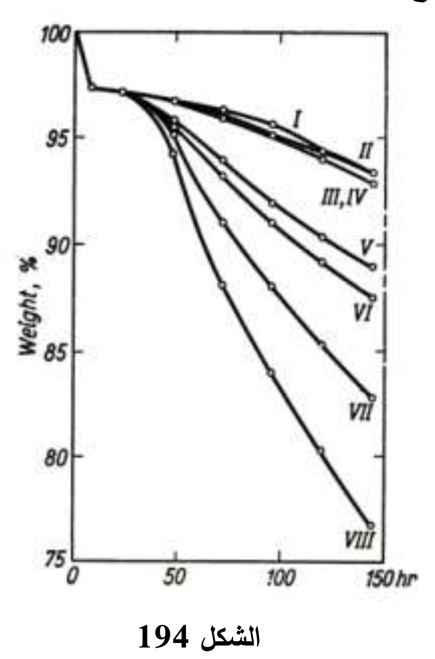
وبالاعتماد على الدراسات والبحوث المكثفة حول استقرار المسحوق ، فقد أثبت Debruin و Depauw أن المنتجات الغازية لتفكك المسحوق اللادخاني وخاصة أكاسيد النتريك والماء تزيد من معدل تفكك المسحوق في الدرجة 110° م وقد تأكد ذلك من خلال حقيقة أن المواد الماصة عندما تستهلك المنتجات الغازية فإنها تقدم إلى غرفة الاختبار وتمدد فترة الاختبار .

ويظهر الشكل 194 عدداً من المنحنيات الخاصة باستقرار مسحوق نترو السيليلوز في درجة حرارة 110° م وبوجود مواد متعددة ماصة للنواتج الغازية للتفكك . إن العينة من المسحوق المختبر بدون المادة الماصة تتفكك بشكل سريع (المنحني VIII) والمواد التي تمنع تفكك المسحوق بشكل كافي هي : بلا ماء الفوسفوريك (يتحد مع الماء) (المنحني I) ، أكسيد الكالسيوم (يتحد مع الماء وNO_2) (المنحني II) ، الكارباميت (سينتراليت يتحد مع NO_2) (المنحني III) ، الكربون المنشط (الماص للماء و NO_2) (المنحني IV) أما كربونات الصوديوم (تتحد مع الماء و NO_2 وينبعث CO_2) (المنحني V) ، الفازلين ، أكاسيد النتريك الماصة (المنحني VI) وسلفات النحاس اللامائية (تتحد مع الماء (المنحني VII) فقد كانت أقل فعالية وكفاءة .

وهكذا فإنه عندما يشتمل تفكك المسحوق على عزل أكاسيد النتريك ، تحدث عملية إزالة نترجته بسرعة في كل من المساحيق بدون ومع مادة الاستقرار . وهناك مواد حمضية أخرى ، مثل كلور الهيدروجين أو أبخرة حمض الكبريت والتي تؤثر على المسحوق بطريقة مؤذية مشابهة .

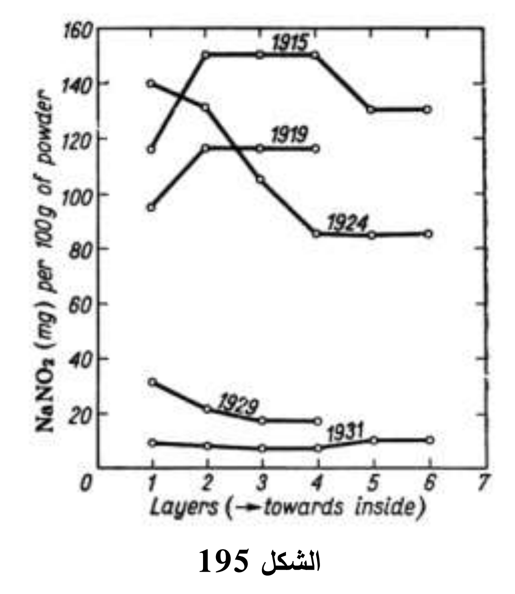
و إن كان المسحوق الذي يتفكك ويشكل منتجات حمضية يمتزج مع المسحوق " healthy " فإنه يؤدي بالأخير لأن يتفكك . وقد وجد أن منتجات تفكك المسحوق اللادخاني تحتوي على حمض الفورميك وحمض هيدروكسي بيروفيك

$CH_2OH.CO.COOH$ ، وحمـــــــض هيدروكســـــــي إيزوبوتريـــــــك . $(CH_3)_2(OH)COOH$ وحمض الأوكساليك , كل هذه الحموض ما عدا حمض الأوكساليك هـي حمـوض مسـترطبة وبالتـالي فإنـه بزيـادة محتـوى الرطوبـة فـي المسحوق ، فإنها تسرع من تفككها .



الشكل 194

تتفاعل المنتجات الحمضية مع مكونات الإقرار القلوية . ويذكر Brunswig التجـارب التاليـة : حيث يسكب 30غ مـن المسـحوق المقشـور فـي وعـاء زجـاجي مسطح ، وفي وسط هذه الشحنة توضع قطعة من المسحوق الأنبوبي بحالة تفكك والتـي تحتـوي علـى نـواتج حمضـية . يغطـى الوعـاء بزجـاج سـاعة وتوضـع فـي جـو مشبع ببخار الماء . وفي غضون عدة أيام يتغير ويتحول المسحوق الأنبوبي إلـى مـادة شـحمية وفـي غضـون عدة أسابيع يخضـع المسـحوق المقشـور بشـكل تـدريجي لعمليـة انتقـال مشـابهة مـع تفكـك ملحـوظ مسـتمر مـن المسـحوق الأنبـوبي بحلقـات متحدة المركز .



الشكل 195

يصبح المسحوق ذو القشور طرياً بحيث يمكن حكه بالأصابع . وعملياً في بعض البلاد تضاف كمية صغيرة من كربونات الصوديومالهيدروجينية إلى عجينة المسحوق لتعديل رباعي أكسيد ثاني النتروجين المنبعث خلال تفكك المسحوق . وهذا سوف يؤدي إلى تشكل نترات الصوديوم والنتريت . أما Angli و Jolles فقد قدموا طريقة كالومترية خاصة بقياس الحرارة من أجل تحديد كمية نتريت الصوديوم في المسحوق (وذلك باستخلاصه بالماء وديأزة الانيلين والاقتران مع ثاني ميثيل الأنيلين) وقد اقترحوا هذه الطريقة كطريقة لتقدير درجة تفكك المسحوق وكمية النتريت (المحسوبة كحمض نتروز) يتباين من ∴ إلى 145 ملغ في 100 غ من المسحوق .

كذلك قام Jolles و Socci بفحص توزع نتريت الصوديوم في طبقات متعددة من المسحوق ذو الأساس المضاعف الأنبوبي والإيطالي (Polrerec) وحسب تقديراتهم فإن توزع نتريت الصوديوم على طول الأنابيب يكون نفسه عملياً سواء أكان ذلك على السطح أو في الطبقة الداخلية ، يختلف التوزع من سطح الأنبوب إلى داخل الأنبوب ، وفي المساحيق " Young " تكون كمية النتريت على السطح

أعلى منها في الداخل ، وبمرور الزمن قد تنقلب الآية ، وفي المساحيق " Old " قد تكون الطبقات الداخلية أغنى بالنتريت . وهذا الأمر موضح في الرسم البياني (الشكل 195) الذي يعطي نتائج لفحص المساحيق " Young " (مثلاً عام 1931) والمساحيق " Old " مثلاً عام 1915 .

إن مسحوق التفكك الذي يبعث عند التسخين أكاسيد النتريك المرئية ، يصدر كذلك الحرارة التي ابتكرها Swietoslawski (Swietoslawski ، T.urbanski ، Calus و Rosinski) ومباشرة قبل هذه المرحلة من التفكك، لا يظهر المسحوق الذي يبدأ بعد إصدار أكاسيد النتريك أي تأثير إيجابي في درجة حرارة الغرفة ، وهذا النتائج لا تتطابق مع نتائج " اختبار الوعاء المفضض " Silvered Vessel Test " وهذا الاختبار يحدد الزمن اللازم لا نتاج وتقديم تفاعل ناشر للحرارة في عينة من المسحوق المسخن إلى الدرجة 80 °م . وهذا التفاعل يسبب ارتفاعاً في درجة الحرارة بمقدار 2°م فوق درجة الحرارة المحيطة

وقد يكون التفاعل الناشر للحرارة المسجل هنا هو تفاعل بين المنتجات الحمضية لتفكك المسحوق والمكونات القاعدية لزجاج الوعاء في درجة حرارة مرتفعة نسبياً .

والمسحوق الجيد يجب أن يتحمل هذا الاختبار لمدة 500 ساعة على الأقل . ومباشرة قبل ارتفاع درجة الحرارة إلى 82°م ، أو بعد هذا الارتفاع تماماً ، ينبعث كل من حمض النتريك وحمض النتروز من الحمض . وأحياناً بعد أن يتم التوصل لدرجة الحرارة 82°م بقليل ، يحدث انفجار .

وعند تسخين مسحوق نترو جلسيرين من النموذج الباليسيتي إلى درجة الحرارة 95°م في وعاء Deware وبدون استقرار ، حصل de Bruin على البيانات التالية حول ارتفاع درجة الحرارة :

بعد مرور 48 ساعة 95 °م .

بعد مرور 72 ساعة	95.2 °م .
بعد مرور 96 ساعة	95.2 °م .
بعد مرور 108 ساعة	96.4 °م .
بعد مرور 119 ساعة	97.9 °م .
بعد مرور 120 ساعة	98.6 °م .
بعد مرور 120½ ساعة	102.6 °م .
بعد مرور 3/4 120 ساعة	انفجار .

وعندما يمزج المسحوق المستخدم من أجل هذا الاختبار مع Centralite II ، فإن درجة الحرارة ترتفع أولاً : إلى 97.2 °م خلال فترة 26 يوم من التسخين (بزيادة مقدارها 2.2 °م) وتتبع بهبوط تدريجي وللأسس القوية تأثير معاكس على المسحوق اللادخاني وذلك كما ذكرنا أعلاه .

وقد وجد Angeli أن البريدين ونظائره تسبب تفكك نترو السيليلوز . وعند درجة الحرارة المرتفعة (مثلاً الدرجة 110 °م) يمكن للبيريدين أن يقدم عملية إزالة نترجة كثيفة للأستيرات التي قد تؤدي إلى حدوث الانفجار . وبعد الحرب العالمية الأولى ، تم فحص تأثير ماء البحر على استقرار المسحوق اللادخاني .

وقد وجد أن مسحوق نترو السيليلوز الذي ينفجر في البحر خلال النشاطات العسكرية لا يعاني من أي أضرار ممكنة التقدير وذلك كنتيجة للغمر في مياه البحر لعدة سنوات لا في ميزاته الغروانية ولا في استقراره . على كل حال يمكن تفسير هذا بسبب درجة الحرارة المنخفضة لماء البحر وعند عمق معين ، كما أن أشعة الشمس عامل يُسرّع تفكك المسحوق اللادخاني . وقد أظهرت التجارب التي أجراها D. Berthelot و Gaudechon أن المساحيق الحاوية على نماذج متعددة من المواد المقرة (المثبتة) تتصرف بنفس الطريقة اتجاه الضوء . فمثلاً المسحوق الذي يستقر كحول الأميل ، برهن أنه أكثر مقاومة لضوء الشمس أكثر من المسحوق الحاوي على ثاني فينيل الأمين .

يصبح الأخير غامقاً بسرعة كبيرة تحت تأثير الضوء ، والذي بدون أي شك يسرع من تفكك ثاني فينيل الأمين ومهما كان سلوكه في أشعة الشمس ، فإن المسحوق يجب ألا يُعرض لأشعة الشمس المباشرة في أية مرحلة من مراحل التصنيع وكل نوافذ المصنع يجب أن تواجه الشمال وتلك لا تواجه هذه الجهة يجب أن تغطى بطبقة من الدهان الأصفر أو الأزرق وذلك لتكسير وقطع الأشعة ذات الطول الموجي القصير .

اختبارات الاستقرار :

إن معظم اختبارات الاستقرار بالنسبة للمسحوق اللادخاني هي نفس الطرق المستخدمة لتحديد استقرارية أستيرات النتريك وخاصة نترو السيليلوز . وهي تعتمد على تسخين عينات من المسحوق وبهذا تبدأ عملية التفكك أو تسرع العمليات التي بدأت لتوها ضمن المسحوق .

إن قيمة مثل هذه الطريقة قيمة مقارنة وذلك لأنه عند درجات حرارة مرتفعة تحدث عدة تفاعلات مختلفة أكثر من تلك التي سوف ترتفع تحت شروط تخزينية عادية ، والتجارب التي أجريت على مر السنين تظهر أنه قد تنشأ علاقة تبادلية من أجل استقرار المسحوق عند درجات حرارة مختلفة . ويؤكد Vieille أن تسخين عينة من المسحوق لمدة ساعة واحدة وعند درجات حرارة 110 °م يشتمل على نفس التفكك تقريباً فمثلاً :

24 ساعة من التسخين في الدرجة 75 °م .

7 أيام من التسخين في الدرجة 60 °م .

30 يوماً من التسخين في الدرجة 40 °م .

وبالإضافة إلى الطرق الاختبارية المعروفة بالنسبة لاستيرات النتريك (نترو السيليلوز ونترو جلسيرين) والمسحوق اللادخاني ، هناك طرق أخرى والتي تستخدم بشكل استثنائي لاختبار استقرار المساحيق اللادخانية ، وواحدة من هذه الطرق الخاصة بالمعاينة والفحص والمستخدمة في مجال مصانع المسحوق اللادخاني

تتألف من أخذ عينات (حوالي 500 غ) من كل كمية من المسحوق ووضعها في أواني محكمة الإغلاق . تحفظ الأواني في مكان ترموستاتي حيث تبقى درة الحرارة بين 30 – 50 °م . وتوضع ورقة كاشف بلون بنفسج الميثيل (ورقة ملونة بخفة بالبنفسج البلوري وروزنالين) في كل إناء فوق سطح المسحوق . وإذا انبعثت أكاسيد النتروجين من المسحوق ، فإن الورقة تفقد بالتدريج اللون ، لذا فإن التغير في الورقة يكون علامة تستحق الاهتمام والتوقف والتي يجب أن تعرض لاختبارات مفصلة ودقيقة , وقد تستخدم هذه الطريقة في مخازن ومستودعات ذخيرة المسحوق .

وهناك طريقة أخرى لتفحص الاستقرار وتتألف من وضع المسحوق في صناديق ذات تصميم خاص موصولة بصمام العادم وأنبوب الذي تقود أية غازات مشكلة داخل الصندوق إلى وعاء حاوي على محلول من يود البوتاسيوم والنشاء ، وأية كميات صغيرة من ثاني أكسيد النتروجين التي يتخلى عنها المسحوق يمكن الكشف عنها مباشرة لأنها تسبب تلون المحلول وبالإضافة للطرق السابقة المصممة من أجل الكشف عن التفكك الفعال والنشيط فإنه لا يستغنى عن عينات دورية واختبارات للاستقرار بواسطة أحد هذه الطرق وأبسط هذه الطرق هي :

(1) اختبار الحرارة Abel (التسخين عند درجة الحرارة 75 – 80 °م وبوجود ورقة النشاء – يود البوتاسيوم المعياري) .

(2) إن اختبار الاستقرار لمسحوق نترو السيليلوز في درجة الحرارة 134.5 ، ولن تعتبر العينة ذات فائدة ما لم يكن الزمن اللازم لتقديم انبعاث لأكاسيد النتروجين على الأقل 45 دقيقة والمسحوق يجب أن يتحمل درجة الحرارة هذه بدون انفجار لمدة 5 ساعات . ويمكن أن يتحد الاختبار مع اختبار بنفسج الميثيل، ويجب ألا يحدث عدم تلون لورقة الاختبار قبل مرور 30 دقيقة أو أطول من ذلك وذلك حسب بعض المواصفات الخاصة .

(3) إن اختبار مساحيق نترو جلسيرين في درجة الحرارة 120 °م (مساحيق نترو جلسيرين لا يمكن أن تتحمل درجات حرارة عالية) وهنا تنطبق نفس الشروط كما في اختبار نترو السيليلوز ، أي ظهور أكاسيد النتروجين بعد انقضاء 45 دقيقة على الأقل وبعدها لا يحدث انفجار لمدة 5 ساعات . ويمكن أن يتم نفس الاختبار بوجود ورقات اختبار بنفسج الميثيل ، وتلوث الورقة يجب ألا يتم قبل 30 دقيقة .

(4) اختبار التسخين المخفض في درجة الحرارة 110 °م وبوجود ورقة عباد الشمس الزرقاء يجب ألا تحمر في أقل من 10 ساعات .

(5) اختبار Vieille عند درجة حرارة 110 °م (Vieille) ومن أجل هذا تسخن عينة من المسحوق بشكل يومي لمدة 10 ساعات أو حتى تتلون ورقة عباد الشمس بلون أحمر خفيف ومعياري .

بعد ذلك تهوّى العينة لمدة 14 ساعة وتكرر العملية حتى تحمر ورقة عباد الشمس في غضون ساعة واحدة أو أقل من ذلك . ويمكن معرفة منهج الاختبار من خلال المثال التالي :

اليوم الأول	10 ساعات	مع بعضهما يحمّر الأول بعد مرور 19 ساعة
اليوم الثاني	9 ساعات	
اليوم الثالث	7.5 ساعات	
اليوم الرابع	7.5 ساعات	
	(1) ساعة أو أقل	
المجموع	X ساعة	

إن قيمة X من أجل المساحيق الجيدة يجب ألا تكون أقل من 70 ساعة . غالباً ما يتم ضبط الاختبارات الكميّة في المستودعات ومن أجل أغراض الفحص

والمعاينة ماعدا الاختبار الذي قدمه Bergmann و Junk والذي تتبعث فيه كمية من المنتجات الحمضية من المسحوق وهذه الكمية تحدد بواسطة المعايرة .

إن كمية NO المنبعث عند التسخين لمدة 2 ساعة وفي درجة الحرارة 132 °م يجب ألا تتجاوز 2.5 سم^3 NO لكل 1 غ من المسحوق , وعادة ما تستخدم اختبارات كمية في الأبحاث .

وحسب رأي Jolles فإن التحديد الكالوري لكمية نترات الصوديوم في المسحوق . يمكن أن تعتبر طريقة مساعدة من أجل تقدير وتخميد استقرار المساحيق . تتفق النتائج جيداً مع نتائج اختبار الحرارة ، وقد وجد Tonegutti و Debendetti أن هذا الاختبار يتفق جيداً مع اختبار بنفسج الميثيل في الدرجة 120 °م . وقد أعطى Jolles و Socci الأرقام التالية التي تؤكد وتبرهن على اكتشافات Tonegutti و Debenedetti (الجدول 173) .

TABLE 173

COMPARISON OF SODIUM NITRITE CONTENT AND THE METHYL VIOLET TEST OF ITALIAN DOUBLE BASE POWDER (POLVERE C)

Sample	Date of manufacture	$NaNO_2$ in mg %	Decoloration of methyl violet test paper at 120°C after min
1	1915	150.0	45
2	1919	116.0	50–55
3	1924	80.0	70–75
4	1929	16.0	100–105
5	1931	7.0	105–110

استقرار المسحوق اللادخاني

الاستقرار بثاني فينيل الأميد :

لقد كان التقدم الهام الحاصل في استقرار مسحوق نترو السيليلوز هو إضافة ثاني فينيل الأمين إلى عجينة المسحوق والتي اقترحها ألفريد نوبل في عام 1889 وقد عُمل بها في ألمانيا . وحسب رأي Gorst فإن ثاني فينيل الأمين يستخدم كذلك في روسيا في نهاية القرن التاسع عشر بناء على اقتراح من Nikolskii .

إن تطبيق ثاني فينيل الأمين على المسحوق في ألمانيا ، كان سراً، إلا أنه في عام 1896 أصبح معروفاً في فرنسا أن مسحوق نترو السيليلوز الألماني يحتوي على 2٪ من ثاني فينيل الأمين وقد كان يعتقد في فرنسا أن ثاني فينيل الأمين كان أساسياً جداً ، ومعرّض لحلمهة نترو السيليلوز. إلا أنه وبالنظر للكارثة التي حدثت على البارجة Libertè ، تم قبول استخدام فينيل الأمين كمادة استقرار لمسحوق نترو السيليلوز في عام 1911 . كما أن مقارنة استقرار المساحيق بدون مادة استقرار ، مع كحول الأميل ومع ثاني فينيل الأمين تعطي interalia النتائج التالية :

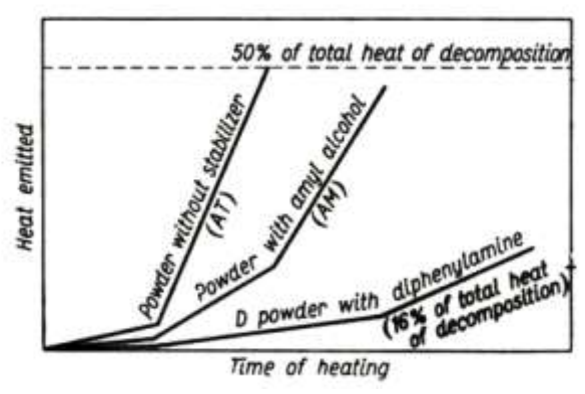
في درجة الحرارة 75 °م وفي جو جاف ، يتخلى المسحوق مع مزيج من 2 ٪ من ثاني فينيل الأمين عن حوالي ربع واحد فقط من كمية الغازات المنبعثة من المسحوق مع مزيج من 8 ٪ من كحول الأميل المسخن لنفس الفترة الزمنية . وعند درجة الحرارة 110 °م يُبرهن على أن استقرار المسحوق الحاوي على ثاني فينيل الأمين يبلغ 2.5 مرة أكبر من المسحوق الحاوي على كحول الأميل .

والمسحوق مع مزيج مؤلف من 1.5 ٪ من ثاني فينيل الأمين عندما يسخن في الدرجة 75 °م وفي جو جاف يظهر علامات تفكك فقط بعد مرور 512 يوم بينما المسحوق الحاوي على 2 ٪ من كحول الأميل يبدأ بالتفكك بعد مرور 122 يوم . وفي الجو الرطب في درجة حرارة 75 °م يتفكك المسحوق الحاوي على 2 ٪ من ثاني فينيل الأمين ببطء كبير (على الأقل أبطأ بمقدار أربع مرات) أبطأ من المسحوق الحاوي على 8 ٪ من كحول الأميل .

وقد حدد Berger درجة تفكك المسحوق عند درجات حرارة تتراوح ما بين 40 – 110 °م وذلك بتحديد كميات الحرارة المنبعثة من المسحوق الجديد عند الاحتراق ومن المسحوق المتفكك جزئياً .

ومن هذا الاختلاف والتباين حسب كمية الحرارة المنبعثة عند التفكك . وبهذا فقد فحص Berger سلوك المسحوق بدون مادة استقرار (AT) والمسحوق مع

كحول الأميل (AM) ومسحوق D مع ثاني فينيل الأمين ، وقد حصل على المنحنيات (الشكل 196) والأشكال التي تميز الانتقال من التفكك البطيء إلى التفكك السريع وبرأي المؤلف فإن التفكك العنيف يتوافق مع الانعطاف الحاد في المنحني والذي يحدث بعد مرور فترة مميزة أولية من المقاومة للتفكك والتي تختلف باختلاف مادة الترسيخ والاستقرار المضافة . وقد أظهرت الدراسات والأبحاث أن الميزات الأساسية لثاني فينيل الأمين تكون ضعيفة جداً بحيث أنها لا تستطيع أن تحلمه نترو السيليلوز ولكنها قوية بما فيه الكفاية لتعديل أي منتج حمض والذي قد ينتج عن تفكك الشوائب في نترو السيليلوز ، وعن أكسدة المذيب المتخلف أو حتى من تفكك نترو السيليلوز نفسه .



الشكل 196

لقد تبن أن الميزات القاعدية (الأساسية) لثاني فينيل الأمين لها تأثير ضار ومؤذي على المسحوق وذلك إن تجاوز محتوى ثاني فينيل الأمين نسبة 5 ٪ . ويستحصل على أفضل نتائج الاستقرار باستخدام 1.0 – 2.5 ٪ من ثاني فينيل الأمين وبالنسبة لنتائج الدراسات المكثفة فإنها مجدولة أدناه . ومخراً قام Demougin و Landon بفحص استقرارية مسحوق نترو السيليلوز الحاوي على 1.02 – 7.8 ٪ من ثاني فينيل الأمين في درجة الحرارة 110 $^{\circ}$م وبعد مرور 160 ساعة من التسخين ، وهذا محتوى النتروجين في نترو السيليلوز المعزول

عن المسحوق (الجدول 174) . ولقد كان المحتوى الأولي لثاني فينيل الأمين في العينة 7.8 ٪ ، وعند التسخين لمدة 180 ساعة في درجة حرارة 110°م ، انخفض إلى 1٪ .

TABLE 174

THE INFLUENCE OF DIPHENYLAMINE CONTENT ON THE STABILITY OF NITROCELLULOSE POWDER

Time of heating at a temperature of 100°C	Content of diphenylamine			
	1.02	2.2	3.75	7.8
	Content of nitrogen in nitrocellulose, %			
0 hr (fresh powder)	12.82	12.89	12.76	12.58
160 hr	11.89	13.01	11.14	10.13

إن المحتوى الكبير من ثاني فينيل الأمين قد يكون مضراً بالنسبة للميزات الباليستية (القذفي) في مساحيق (البنادق) ذات الحبيبات الناعمة والدقيقة .

ولهذا السبب فإن نسبة 0.5 – 1.0 ٪ من ثاني فينيل الأمين تستخدم في هذه المساحيق بينما في مساحيق المدافع ذات الاحتراق الأبطئ تستخدم نسبة 1.5 – 2.0 ٪ .

لا يستخدم ثاني فينيل الأمين من أجل مساحيق الاستقرار الحاوية على نترو جليسيرين وذلك لأنه يحلمه هذا الاستير . وكذلك يسبب ثاني فينيل الأمين تفكك المركبات العطرية المنترجة بشكل عالي ولذا يجب ألا تستخدم المساحيق الحاوية على مثل هذه المركبات وفي زمن الحرب ، تم تخفيض محتوى ثاني فينيل الأمين إلى 0.5 ٪ إلى 0.25 ٪ وذلك ترقباً لاستخدام السريع لهذه المساحيق.

إن مثل هذه المساحيق يجب أن تصفق وتميز وذلك على سبيل المثال بإضافة صباغ أحمر بحيث يمكن بعد انتهاء الأعمال العدوانية أن يعاد فحصه واستهلاكه بسرعة أو تدميره وتخريبه .

بعد الحرب العالمية الأولى سبب تخزين مثل هذه المساحيق عدداً من الكوارث , ففي بولندا مثلاً كان هناك انفجارات للمستودع في قلعة Warsaw (

1924) وفـي Witkowice (1927) وفـي فرنسـا فـي Bergerace (1928) . يتصـرف ثـاني فينيـل الأمـين لـيس فقـط كمـادة اسـتقرار بـل كمؤشـر لعمليات الأكسدة والتفكك والتي تحدث في المساحيق . ولقد لوحظ منذ وقت طويل أن المساحيق الحاوية على ثاني فينيل الأمين تفترض ضمن شروط معينة تتراوح الألوان من اللون المائل للأخضر أو المائل لـلأزرق غل الأزرق الداكن أو الأسود على الأغلب وأحياناً إلى اللون الأصفر أو البني .. أي أن :

(1) المسحوق يتحول إلى الأزرق الداكن إذا حوى كمية كبيرة من المذيب وإن عرض لتأثير الهواء الساخن أي عند التجفيف في درجات حرارة تتراوح ما بين 50 – 60 °م . إن دراسات وأبحاث Desmaroux و Marqueyrol و Muraour و Marqeyrol و Loriette أوضـحت أن سـبب هـذا هـو أكسـدة ثـاني فينيـل الأمين الناتج عن بيروكسيد المتشكل من الايثر المتخلف عن الأكسجين الجوي .

(2) يتحول المسحوق إلى الأزرق إن حوى كميات ضئيلة من المعادن أو إن كان في تماس مع مثل هذه المعادن مثل الحديد ، النحاس ، الزنك ، .. الخ . إن وجود كميات ضئيلة من المعادن والموجودة في المسحوق تسبب أحياناً تشكل بقع ذات لـون أزرق حـول الجزيئـات المعدنيـة . ويظهـر تلّـون بلـون أزرق أحيانـاً عنـد النقاط التي يكون فيها المسحوق في تماس مع المعدن على السطح الداخلي للعلب المبطنـة بالمعدن . إن تلـون المسحوق بلون غامق لا يستدعي بالضـرورة حدوث تفكك ولكنـه يدل علـى أن بعضـاً من ثـاني فينيـل الأمين يخضـع لتبدلات ويتبدد ليشكل منتجات جديدة . وهذا يقلل من استقرار المسحوق وكقاعدة ، فإنـه لم يعد قابلاً للاستخدام في المجالات العسكرية .

وقد تم تكريس العديد من الأبحاث والدراسات لإيجاد آلية للتغيرات التـي يخضـع لها ثاني فينيل الأمين في المسحوق . ويؤكد Marqeyrol و Loriette أنـه تحت تـأثير عوامـل الأكسـدة وخاصـة بيروكسيد المتشـكل مـن الايثـر ، فـإن ثـاني فينيـل

C_6H_5 C_6H_5

الأمين يخضع للتفاعلات التالية ليقدم وينتج رباعي فينيل هيدرازين (I) وثاني فينيل فينازين (II) .

وحسب رأي العلماء فإن فينازين (I) يؤدي بالمساحيق أن تصبح غامقة اللون ويؤكد Davis و Ashdown أن ثاني فينيل الأمين في المسحوق يخضع للتفاعلات التالية :

III
NO
NO_2
NH
NO_2
NH
NO
O_2N
NH
NO_2
VI
IV
VII
NH
NO_2
V
NO_2
O_2N
NH
NO_2
VIII

وقد تبين أن نتروزو ثاني فينيل الأمين -N (III) والذي يتشكل أولاً أنه اختباراً عبارة عن مادة استقرار جيدة مثل ثاني فينيل الأمين نفسه . ولا واحدة من المواد المذكورة أعلاه تعطي المساحيق تلوناً بلون أزرق قاتم (غامق) . ولقد ذكر Davis و Ashdown طرقاً من أجل الكشف عن هذه المواد في المسحوق ، فإن حوت الخلاصة الكحولية من المسحوق على ثاني فينيل الأمين فإنه يشكل لوناً أزرق مع بيرسلفات الأمونيوم ، بينما لا يعطي نتروزو ثاني فينيل الأمين –N أي تلون مع هذا الكاشف . إن كثافة اللون الذي طوّره مزيج مؤلف من كلا المادتين يعتمد وبشكل واضح على تركيز ثاني فينيل الأمين . ومن جهة أخرى

فإن نتروزو ثاني فينيل الأمين –N يعطي تلون بلون أزرق قاتم إلى حمض الكبريت المركز .

وهناك اختبار آخر خاص بـ N– نتروزو ثاني فينيل الأمين ويعتمد على معالجة محلول كحولي من هذه المادة بنسبة 1٪ من المحلول الكحولي من α– نفتيل الأمين ويتبع بتسخين ، وذلك عندما يصبح برتقالي اللون . ومع الحموض المعدنية بما في ذلك حمض النتريك الذي ينتج من تفكك المسحوق .

يخضع مركب N – نتروزو لإعادة ترتيب ليشكل P – نتروزو ثاني فينيل الأمين (IV) وهذه المادة تتأكسد بسهولة إلى P– نترو ثاني فينيل الأمين (V) بالإضافة إلى أن المنتجات المنترجة بشكل عالي مثل مشتقات ثاني النترو (VI) و (VII) ومشتقات ثلاثي النترو VIII قد تتشكل في المسحوق .

وقد عزل Davis و Ashdown 2 ، 4 ، ´4 ثلاثي نترو ثاني فينيل الأمين عن المسحوق American Pyro Collodion بواسطة تسخين عينة في وعاء مغلق لمدة 240 يوماً وفي درجة حرارة 65°م . وفي نهاية مرحلة التسخين يتم التخلي عن أكاسيد النتريك البنية اللون المسحوق . ومن المتفق عليه عادة أن المسحوق الذي يتحول فيه ثاني فينيل الأمين بشكل كامل إلى آ نترو ثاني فينيل الأمين يكون ملائماً من أجل التخزين .

إلا أنه عند غياب N – نتروزو ثاني فينيل الأمين وتحوله إلى مركبات النترو فإن المسحوق يجب أن يعتبر غير ملائم للتخزين وذلك لأنه يفتقر إلى مادة الاستقرار والثبات .

إن المسحوق الذي تتشكل فيه مشتقات النترو لثاني فينيل الأمين يتلون بلون أصفر مائل للحمرة أو لون بني . وحسب رأي Schroeder ، فإن التحليل الكهروماتوغرافي على سيليكا منتجات التحول لثاني فينيل الأمين في مسحوق نترو السيليلوز بشير إلى أن ثاني فينيل الأمين قد يتحول إلى هكسا نترو ثاني

$\frac{1}{2}$ $\frac{2}{3}$

فينيل الأمين . ومن 0.50 أو 0.66 ثاني فينيل الأمين يتحول إلى مشتقات النترو وذلك إن حفظ المسحوق في درجة حرارة 71 °م لمدة 285 يوماً .

ومواد الاستقرار التي كان وما زال لها تطبيقاً عملياً تصنف إلى مواد استقرار عضوية وغير عضوية .

مواد الاستقرار اللاعضوية :

أدرك Abel مبكراً في عام 1967 أن نترو السيليلوز يميل نحو التفكك في وسط حمضي واقترح إضافة كربونات الصوديوم إليه لتعديل المنتج الحمضي لتفكك الشوائب في المسحوق أو نترو السيليلوز أو نترو جليسيرين ، إلا أنه أكثر من نسبة 2 ٪ من كربونات الصوديوم في المسحوق ثبت أنها ضارة وبسبب تفاعله القلوي ، فإنه يفرض استقرار المسحوق .

وقد جرت الكثير من المحاولات لاستخدام أقل كربونات الصوديوم الهيدروجينية قلوية ($NaHCO_3$) وتبين أن نسبة 1 ٪ من الأخير ليس لها أي تأثير ملحوظ سواء أكان سلبياً أم إيجابياً على استقرار مسحوق نترو السيليلوز ولكن باستخدام مسحوق نترو جليسيرين الحاوي على الفازلين ، فإن تأثير يكون مفيداً بشكل حاسم ويذكر Brunswig الحالات التي يتحمل فيها مسحوق نترو جليسيرين مع الفازلين و ($NaHCO_3$) التخزين لمدة 20 سنة وبدون ظهور أي علامات تفكك بينما يظهر نفس المسحوق وبدون ($NaHCO_3$) تفككاً ملحوظاً ، حيث ينتهي الأمر عدة مرات بالاشتعال التلقائي بعد انقضاء خمسة أيام .

أحياناً يضاف كربونات الكالسيوم إلى نترو السيليلوز في نهاية الاستقرار ، وهذه الإضافة تؤثر على استقرار المسحوق بشكل نافع ومفيد وتأثيره يصبح ملحوظاً بقوة فقط عندما يستخدم بكميات كبيرة ويؤكد Brunswig إن المسحوق الحاوي على نسبة 0.1 ٪ من $CaCO_3$ يتحمل التسخين في درجة حرارة 94°م في وعاء مغلق لمدة 4.5 ساعة ، ويتم بعدها التخلي عن أكاسيد النتريك وبعد مرور 20 ساعة ، تصل خسارتها لوزنها إلى 19.7 ٪ وإن حوى نفس المسحوق

على 6 ٪ من $CaCO_3$ فإن الخسارة في الوزن عند التسخين وفي درجة الحرارة 94 °م ولمدة 200 ساعة لا يتجاوز 0.4 ٪ . إلا أنه مما ينصح به تقديم كميات كبيرة من المادة اللا انفجارية إلى كتلة المسحوق وذلك كيلا تفسد وتتلف ميزاته القذيفية (الباليسيتية) يتصرف كربونات المغنيزيوم بشكل يماثل تصرف كربونات البوتاسيوم .

يضاف أكسيد المغنيزيوم إلى مساحيق نترو جليسيرين الألمانية الحديثة والتي استخدمت خلال الحرب العالمية الثانية . حيث يحسّن محتوى 0.25 ٪ من Mgo استقراره وبالإضافة لذلك فإنه يسهل انضغاط عجينة المسحوق . وعلى كل حال فإن هذه المادة هي أكثر مواد الاستقرار العضوية كفاءة وفعالية.

مواد الاستقرار العضوية :

بعيداً عن ثاني فينيل الأمين ، فقد تم اختبار عدداً من الأسس العضوية الأخرى من أجل تسهيل استخدامها كمواد استقرار . وقد استخدم البعض منها مثل الأنيلين بشكل مؤقت وآني فقط وخاصة خلال الحرب العالمية الأولى وذلك عندما كان هناك حاجة لثاني فينيل الأمين .

إن الميزات الأساسية للأنيلين تكون ملاحظة جيداً وهذا يكون ذو تأثير ضار على الاستقرارية ومن جهة أخرى ، فإن النتائج الجيدة نسبياً قد تم الحصول عليها بكاربازول الذي يشابه ثاني فينيل الأمين ببنيته وتركيبه .

NH

ويذكر Marqueyrol التجارب والاختبارات التي جرت في فرنسا لفترة تتجاوز 15 سنة والتي تم فيها مقارنة فعالية وكفاءة العديد من مواد الاستقرار . إن النتائج موضحة في الجدول 175 . وبالإضافة إلى كحول الأميل و ثاني فينيل الأمين فإن تأثير ومفعول N− نتروزو ثاني فينيل الأمين لثاني فينيل نتروز أمين 1

كاربازول ، ثاني فينيل بنزاأمين ، نترو نفتالين والنفتالين قد تم فحصه واختباره كذلك . تم تخزين المسحوق في درجة الحرارة 40 ، 60 أو 75 $^{\circ}$م وقد توقفت هذه الاختبارات والتجارب عندما أظهر المسحوق علامات التفكك الكثيف متخلياً بذلك عن أكاسيد النتريك . ويمكن إيضاح هذا بواسطة الهبوط المفاجئ في محتوى النتروجين في نترو السيليلوز المعزول عن العينات.

إن المذيبات غير الطيّارة (الهلامية) مثل الكافور ، فثاليت البوتيل لها كذلك تأثير استقراري محدد على المسحوق . وهذا ينطبق بشكل خاص على المذيبات التي تحتوي النتروجين مثل مشتقات استبدال اليوريا (سينتراليت كارباميت ، أكارديت) ومشتقات استبدال اليوريثان . وقد وجد أنه عند تفكك المسحوق تتم نترجة سينتراليت وتتشكل مشتقاته من النترو . تقدم مجموعات النترو بشكل واضح إلى الحلقات العطرية . وقد أكد كل من Lecorchè و Jovinet أن سينتراليت (كارباميت) في مسحوق نترو جليسيرين الذي لا يحوي مذيب يتحول إلى مواد طيارة وغير طيارة بالبخار .

يتألف الجزء الطيّار بشكل أساسي من P− نترو فينيل ايثيل نتروز أمين (I) والجزء غير الطيار يتألف من ثاني نترو سينتراليت (II) .

$O_2N-C_6H_4-N(NO_2)-C_2H_5$

$CO[N(C_2H_5)(C_6H_4NO_2)]_2$

TABLE 175

THE EFFICIENCY OF VARIOUS ORGANIC STABILIZERS

Time (days) of storage at a temperature of 40°C	0	387	843	1174	2991	3945	4016
Stabilizer	Nitrogen content in the nitrocellulose, %						
No stabilizer	12.63	–	12.48	9.25	–	–	–
2% amyl alcohol	12.65	–	12.43	12.55	12.46	–	10.81
8% amyl alcohol	12.60	–	12.46	12.57	12.44	–	12.40
1% diphenylamine	12.60	–	12.48	12.58	12.57	–	12.58
2% diphenylamine	12.48	–	12.40	12.46	12.47	–	12.52
5% diphenylamine	12.52	12.59	–	–	–	12.36	–
10% diphenylamine	12.52	12.45	12.40	–	–	–	–
Time (days) of storage at a temperature of 60°C	0	146	295	347	1059	2267	3935
Stabilizer	Nitrogen content in the nitrocellulose, %						
No stabilizer	12.65	9.15	–	–	–	–	–
2% amyl alcohol	12.65	12.35	–	9.2	–	–	–
8% amyl alcohol	12.60	12.34	–	12.41	10.0	–	–
1% diphenylamine	12.60	12.36	–	12.51	–	–	–
2% diphenylamine	12.48	12.27	–	12.41	–	–	–
5% diphenylamine	12.52	–	12.26	–	–	–	11.62
10% diphenylamine	12.52	–	12.03	–	–	–	10.82
Time (days) of storage at a temperature of 75°C	0	86	231	312	516	652	667
Stabilizer	Nitrogen content in the nitrocellulose, %						
2% amyl alcohol	12.71	11.97	–	–	–	–	–
1% diphenylamine	12.60	12.26	–	12.39	11.94	–	–
2% diphenylamine	12.48	12.18	–	12.40	–	12.02	–
5% diphenylamine	12.52	–	12.06	–	–	–	11.65
10% diphenylamine	12.52	–	11.52	–	–	–	11.00
Time (days) of storage at a temperature of 75°C	0	55	146	312	419	493	–
Stabilizer	Nitrogen content in the nitrocellulose, %						
1% diphenylamine	12.54	12.38	12.41	12.46	12.36	12.40	12.14
2% diphenylamine	12.51	12.61	12.41	12.42	12.36	10.73	–
10% diphenylamine	12.61	12.22	12.15	12.07	11.93	11.72	11.53

TABLE 175 (CONTD.)

Time (days) of storage at a temperature of 75°C	0	60	85	108	197	377	633
Stabilizer	Nitrogen content in the nitrocellulose, %						
2% amyl alcohol	12.57	12.44	12.31	—	—	—	—
1.25% carbazole	12.55	12.47	—	12.46	11.44	—	—
10% carbazole	12.53	12.43	—	12.37	12.40	12.07	11.90
Time (days) of storage at a temperature of 75°C	0	31	50	62	87	227	556
Stabilizer	Nitrogen content in the nitrocellulose, %						
1.5% diphenylbenzamide	12.52	12.47	11.65	—	—	—	—
10% diphenylbenzamide	12.52	12.40	—	—	12.53	—	—
1.5% mononitronaphthalene	12.66	12.50	—	—	—	—	—
10% mononitronaphthalene	12.64	12.40	—	12.07	—	—	—
1.5% naphthalene	12.66	12.52	12.19	—	—	—	—
10% naphthalene	12.63	12.46	—	—	—	12.46	12.52

إن مواداً مثل الفازلين (التي تضاف إلى مساحيق نترو جليسيرين من نموذج الكورديت) وزيت الخروع وراتنج القلفونية هي مواد قادة على إقرار وتثبيت المسحوق . ويعطي Brumswig الأرقام المقارنة التالية التي تعتمد على معامل خسارة الوزن أي على خسارة وزن المسحوق في وحدة زمنية $\frac{Am}{At}$ وذلك كمعيار ومقياس للاستقرار . وقد وجد أن قيم معامل خسارة الوزن للمسحوق المؤلف من 10 أجزاء من البارود و 8 أجزاء من نترو جليسيرين ، وقد تم الحصول عليها باستخدام الأسيتون كمذيب وهي ملخصة في الجدول 176 .

TABLE 176

Type of stabilizer	Amount of stabilizer	$\frac{\Delta m}{\Delta t}$
No stabilizer	—	0.77–1.05
Vaseline	0.8 pt.	0.31
Rosin	0.8 pt.	0.30
Centralite	0.8 pt.	0.28

وقد أثبتت الدراسات المنهجية لكل من T.urbański و Kwiatkowski و Miladowski أن إضافة مركب النترو العطري يعزز بشكل مميز استقرار نترو

السيليلوز مسحوق نترو السيليلوز وهكذا فإن نترو السيليلوز الحاوي على 13.4٪ من N والذي عند تسخينه لمدة 5 ساعات وفي الدرجة 120 °م والذي له درجة PH = 2.28 يظهر درجة PH = 2.89 وذلك عند إضافة 91 ٪ من P– نترو تولوين ، وبدرجة PH = 3.17 عند إضافة 9.1 ٪ من 2 ، 4 ثاني نترو التولوين ودرجة PH = 3.34 عند إضافة نفس الكمية من α ثلاثي نترو التولوين النقي ، وبعد انقضاء 44.5 دقيقة مع نترو السيليلوز وبإضافة 9.1 ٪ من P – ثاني نترو التولوين ، وبعد 48.5 دقيقة مع نترو السيليلوز وبإضافة 9.1 ٪ من α ثلاثي نترو التولوين .

لا تؤثر نفس مركبات النترو على استقرار نترو جليسيرين . إن التجارب والاختبارات الملخصة في الجدول 175 تظهر التأثير المُقِر والترسيخي لنترو نفتالين ، تتصرف كذلك مركبات ثاني النترو وثلاثي نترو النفتالين بطريقة ترسيخية (تثبيتية) . ومن جهة أخرى فإن نترأمينات الممتزجة مثل tetryl تكون ضارة ومؤذية بالاستقرار .

مواد الاستقرار الظاهرية :

هناك مواد تبدو و كأنها ترسخ المسحوق وذلك بواسطة حجب نتائج اختبارات الاستقرار ، وأحد هذه المواد هو كلور الزئبق . ويقترح Sell إضافة المادة المصعّدة إلى نترو السيليلوز لمنع تطور العفن (الفطر) على نترو السيليلوز الرطب . وقد أدى اختبار نقاوة ودقة استقرار نترو السيليلوز الحاوي على المادة المصعدة إلى نتائج غير متوقعة بحيث لم يُعطى حتى نترو السيليلوز المستقر ولوقت معين كانت تضاف المادة المصعدة إلى كتلة المسحوق بكمية 0.02 – 0.03 ٪ وإلى المسحوق المخصص للبلاد الاستوائية (المدارية) بكمية 0.05 ٪

وقد منع هذا بشكل كبير البحث والدراسة حول مواد الاستقرار الحقيقية الأصلية. ومؤخراً تم إيضاح أن كلور الزئبق يختزل بشكل جزئي تحت تأثير نترو

السيليلوز وخلال اختبار الحرارة يتطاير الزئبق (وعادة يتم ذلك في الدرجة 65 – 82 °م) ويتحد على ورقة الاختبار مع اليود المشكل بواسطة أكاسيد النتريك ليشكل يود الزئبق عديم اللون .

وقد أظهرت التجارب أن الكميات الدقيقة من بخار الزئبق في الجو تكون كافية لإزالة لون ورقة يودي النشاء الزرقاء ، فمثلاً عند تسخين مزيج مؤلف من 0.2غ من نترات الباريوم مع 0.8 ملغ من الزئبق في درجة حرارة 80°م ويكون هناك إزالة للون الورقة مباشرة .

الفصل الثامن

تصنيع المسحوق اللادخاني

مقدمة :

لا يعالج الفصل الحالي كل الطرق الموجودة والخاصة بتصنيع المسحوق . إن عمليات التصنيع للمساحيق اللادخانية والمذكورة أدناه يجب أن تعتبر فقط مطابقة أو مماثلة لبعض الطرق التي استخدمت أو ما تزال تستخدم والتي تكون في كثير من الأحيان عرضة للتغيير . ويجب الأخذ بعين الاعتبار أن بعضاً من أكثر الطرق حداثة ما تزال سرية . وقد أخذ المؤلف على عاتقه مهمة بيان الاختلاف الموجود بين الطرق المأخوذ بها في العديد من البلدان .

يمكن تصنيف مساحيق نترو السيللوز في قائمة المساحيق شبه الغروانية والمحضرة من نوعين من نترو السيللوز (غير الذواب والذواب في المذيب ، الاثير والكحول) والمساحيق من نموذج كامل والمحضرة من قطن Pyrocollodion (الذواب بشكل عالي في الايثر – الكحول) والمساحيق من نموذج Schultz ذات المحتوى المنخفض جداً من نترو السيليلوز الغرواني والحاوية على أملاح غير عضوية . إن مساحيق نترو السيليلوز من نموذج شولتز هي اليوم ذات أهمية قليلة وتستخدم بقلة ، لذا فإنها سوف تدرس باختصار . إن مساحيق نترو السيليلوز المعالجة بالهلام بشكل كامل بمذيبات مثل الأسيتون ، أسيتات الاثيل هي كذلك معروفة وتصنع لبعض الوقت في العديد من البلدان . وهي ذات أهمية لأنها تمتلك عدداً من المساوئ ، مثل : الكلفة العالية للمذيبات ، صعوبة إشعال المسحوق وعدد من الصعوبات الواردة في أثناء التصنيع والتي تسببها اللزوجة العالية للعجينة والتصاقها بالسطح المعدني الذي يخلق صعوبة الدلفنة أو الإبعاد والإخراج .

إن المسحوق ذو الحبيبة الكروية يعتبر مثالاً عن المسحوق الحديث الذي يقارب البنية والتركيب الغرواني الكامل وذلك من خلال استخدام أسيتات الايثيل . وهناك نموذج آخر من مسحوق نترو السيليلوز والذي اسُتخدم لبعض الوقت ومن ثم اختفى لفترة من الأسواق وهو مسحوق نترو السيليلوز شبه الغرواني الحاوي على أملاح غير عضوية مثل نترات البوتاسيوم أو نترات الباريوم (مثلاُ مسحوق T في فرنسا بمحتوى 2 ٪ من نترات البوتاسيوم أو مع ثاني كرومات (مثل مسحوق J في فرنسا وبمحتوى 14 ٪ من ثاني كرومات الأمونيوم و 3 ٪ من ثاني كرومات البوتاسيوم) . لقد كان مسحوق ثاني كرومات حساساً جداً للارتطام كما حوى غباره على ثاني كرومات السامة . يمكن أن تضاف مساحيق نترو السيليلوز شبه الغرواني ومساحيق نترو جليسرين بدون مذيب هي أكثر نماذج المسحوق اللادخاني أهمية .

مسحوق نترو السيليلوز

مجموعات المصطلحات :

إن المساحيق شبه الغروانية تصنع في كل بلد حسب الغرض الموجود منها . ففي الاتحاد السوفياتي أعطيت سابقاً مساحيق البندقية الحرف " B " والحرف الروسي V من الكلمة Vintovka والتي تعني البندقية ، وتتبع بحرف آخر يشير إلى نمط ونموذج المقذوف الواجب استخدامه ، وهكذا فإن Bn (بالروسية VL) تشير إلى المساحيق ذات المقذوف الخفيف ، و BT (بالروسية VT) تشير للمساحيق ذات المقذوف الثقيل .

إن المساحيق الأنبوبية وذات الثقوب المتعددة والمخصصة من أجل مدفعية الميدان ، يخصص بالإضافة إلى ذلك بواسطة الكسر والذي يظهر فيه صور الكسر ثخانة النسيج Web في أجزاء من العشرة من الميليميترات ، ويظهر مخرج الكسر (المقام) عدد الثقوب .

والأحرف Tp (بالروسية TR) التي تتبع هذه الأرقام تعني أن :

المسحوق الأسود الذي نحن بصدده هو مسحوق أنبوبي . وهكذا فإن $TP\frac{10}{1}$ تشير إلى المسحوق الأنبوبي ذو الثقب المنفرد وذات الثخانة النسيجية (التشابكية) 1 ملم . وبالمثل فإن $TB\frac{9}{7}$ تشير إلى المسحوق الأنبوبي ذو الثقوب المتعددة " 7 ثقوب " وبثخانة تشابكية تبلغ 0.9 ملم .

إن مساحيق المدفعية الساحلية والبحرية تُخصص وتُعين كذلك بواسطة الكسر، أما بالنسبة لهذه المساحيق فإن صورة الكسر تشير إلى عيار (قطر) البندقية أو المدفع مقاساً بالميليمترات بينما يظهر مخرج الكسر طول الماسورة في العيارات (القطر الداخلي وهكذا فإن 75 / 50 تشير إلى مسحوق خاص بمدافع 75 ملم وبطول للقطر الداخلي يصل إلى 50 .

إن عدد كمية المسحوق (أي رقمها) وتاريخ ومكان التصنيع يجب أن تعطى في النهاية فمثلاً : 2 /49 Φ تشير إلى مسحوق يشكل جزءاً من الكمية الثانية لعام 1949 والمنتجة Φ في (روسيا F) .

وفي البلاد الأنكو – ساكسونية تعرف مساحيق نترو السيليلوز بالمساحيق ذات الأساس المفرد أي المحضرة من مكون انفجاري واحد فقط . وفي فرنسا يوضح مسحوق نترو السيليلوز القشيري (الشريطي) بواسطة الرقم B وتتبع بأحرف أخرى تشير إلى الهدف المرجو منها . فمثلاً BF إلى مسحوق البندقية " fusil " ، BnF وهو مسحوق بندقية أحدث (nouvesu) ، BFP تشير إلى مسحوق البندقية المستمر ، BC تشير إلى المسحوق المخصص من أجل مدافع (بنادق) الميدان (الحملة) و BSP تشير إلى المسحوق المعدّ من أجل مدفع هاوتزر : " للقذف القوسي " المخصص من أجل الحصار (الحصار في المكان ، والذي يستخدم أساسي في مدافع الميدان 75 ملم) .

ومؤخراً ، المساحيق المخصصة من أجل المدافع العسكرية الكبيرة أعطيت الأحرف BGC وتلحق برقم العيار (القطر الداخلي) مثل : BGC5 ،

BGC4 ... الخ أو ببساطة BG4 ، BG5 ... الخ . والمساحيق المعدّة من أجل معدات المدفعية البحرية يشار إليها بالأحرف BM مع رقم يشير إلى العيار (القطر الداخلي) .

المساحيق	القطر الداخلي
BM5 إلى BM7	100 و 138.6 ملم
BM5 إلى BM9	164.7 ملم
BM9 إلى BM10	194 ملم
BM7 إلى BM13	240 و 274.4 ملم
BM13 إلى 17BM	305 ملم
BM13 إلى BM19	340 ملم

والأحرف الأخرى والرموز السفلية الدليلية تظهر مادة الاستقرار المستخدمة وكميتها وهكذا فإن BM7 و AM8 يعني أن المسحوق BM7 يستقر بإضافة 8 ٪ من كحول الأميل . و BSP D1.5 وهو مسحوق مخصص من أجل مدفع هاوترز المخصص للحصار والمثبت بإضافة 1.5 ٪ من ثاني فينيل الأمين ومسحوق BM5 يكون رقيقاً وذلك لأنه ينبثق عبر قالب الصوغ بمقدار 2.3 ملم ومسحوق BM 17 عبر قالب صوغ بمقدار 7.5 ملم .

وفي ألمانيا تستخدم المصطلحات التالية من أجل مسحوق نترو السيليلوز :

SP – المسحوق القشيري من أجل البندقية .

Gesh.BL.P للمسحوق القشيري من أجل مدافع 8.8 سم .

Gr.BL.P-.3 لمسحوق قشيري كبير من أجل مدافع 15 سم و 21 سم .

96 RG
05 RP } مساحيق أنبوبية من أجل 96 α / n (بطول 127 ملم)

07 RP مسحوق أنبوبي من أجل مدافع 13 سم .

Man RP مسحوق ذو حلقة مسدودة من أجل مدافع الميدان .

وحسب رأي Gallwitz فإن التميز الألماني الحديث والذي استخدم خلال الحرب العالمية الثانية يشير أيضاً إلى الأبعاد والتراكيب ... الخ . فمثلاً إن أبعاد قوالب الصب المستخدمة من أجل الإخراج أو البثق للمسحوق الأنبوبي أو الشريطي تعطى مقاسه بالميليمتر . وهي تختلف عن أبعاد الحبيبة الحقيقية .

إن كل المساحيق الحاوية على مذيبات طيارة تتقلص في مرحلة التجفيف وأبعادها تكون كذلك أصغر من تلك المشار إليها بواسطة اسم الرموز الاصطلاحية

وكل مساحيق نترو السيليلوز الألمانية يشار إليها بالأحرف Uz . وهذا التعيين يلحق بالأحرف التي تشير إلى شكل الحبيبة وأبعادها .

RP – المسحوق الأنبوبي ويتبع بأرقام (ضمن أقواس) تشير إلى طول الأنابيب والقطر الداخلي والخارجي فمثلاً RP 150,2,1 تشير إلى المسحوق الأنبوبي بطول 150 ملم وبقطر خارجي 2 ملم وبقطر داخلي 1 ملم .

St.p. " Streifen pulver " يشير إلى المسحوق الشريطي مثلاً : St.P.150,15,1 تعني أن طول الشريط يبلغ 150 ملم وبعرض 15 ملم وبثخانة 1 ملم .

BL.P. " Blättchen Pulver " يشير إلى المسحوق الصفحي المربع وتتبع بالأبعاد كما هو مذكور أعلاه مثلاً : BL.P (4.4.1) .

Rg .P " Ring pulver " وهو مسحوق حلقي وتشير الأرقام إلى أبعاده (ثخانته ، القطر الخارجي ، القطر الداخلي) مثل Rg .P (3,25,5) .

PL.P " Platten pulver " وهو لوح أو قرص له ثخانة و قطر مثلاً PL.P(50.0,2) .

N.P " Nudel pulver " وهو مسحوق أسطواني ذو طول وقطر معين N.P (1,5.1,5) .

يشار للمساحيق ذات الأساس المضاعف الألمانية بأرقام أو أحرف تشير إلى قيمها الكالورية تقريباً . إن مساحيق نترو السيليلوز ليس لها مثل هذه العلامات ، وذلك لأن قيمهم الكالورية تقريباً تكون نفسها في كل أنواع ونماذج المساحيق . إن التسمية الألمانية للمسحوق ذو اللون الأساس المضاعف معطاة في فصل لاحق في ص 660 .

تصنيع مسحوق نترو السيليلوز

إزالة ماء نترو السيليلوز :

لأغراض أمنية يسلّم نترو السيليلوز إلى المصنع بحالة رطبة وقبل ذلك يذاب بشكل جزئي في مزيج من الكحول والإيثر ويجب إزالة الماء وذلك لأن هذا يمنع حدوث عملية الإذابة .

وسابقاً ، كان تم إزالة الماء بواسطة تجفيف نترو السيليلوز وهذه العملية تكون خطرة بسبب الحساسية العالية لنترو السيليلوز الجاف اتجاه الاحتكاك ، الارتطام والكهرباء الساكنة . إن غبار نترو السيليلوز الجاف إما أن يعلق في الهواء أو يراق على الأرض أو على المشعاع ... الخ . وهو خطر وذلك لأن تجفيف نترو السيليلوز الرطب قد سبب العديد من الحوادث . وفي أثناء تصنيع مساحيق نترو السيليلوز يستبدل الماء بالكحول . وقد اقترح هذه الطريقة Lundholm و Sayers وتستخدم بشكل واسع في العديد من البلاد . وعلى الرغم من بساطة هذه الطريقة ، فإن عملية إزالة الماء تكون معقدة نوعاً ما وتتأثر بالعديد من العوامل مثل : ذوبانية نترو السيليلوز في الكحول وقدرة نترو السيليلوز على التضخم تحت تأثير الكحول ، فكلما كانت ذوبانية نترو السيليلوز في الكحول منخفضة ، كلما كان سهلاً إزالة الماء بالكحول . وبالتالي فإن ذوبانية نترو السيليلوز يعتمد بشكل أساسي على محتواه من النتروجين إذ أن إزالة الماء تكون أسهل بالنماذج المنترجة بشكل عالي من نترو السيليلوز .

إن ميزة إزالة ماء نترو السيليلوز بالكحول تكمن في حقيقة أن أي من الكحول المتبقي قد يشتمله المذيب لاحقاً . إن كمية الكحول المتبقي في نترو السيليلوز تعتمد ليس فقط على الضغط المطبق في ضغط إزالة الماء بل كذلك على نموذج نترو السيليلوز أي أنه يكون إلى حد ما أكبر في نترو السيليلوز المنترج بشكل عالي وكبير . إن نترو السيليلوز المصنوع من السيليلوز الخشبي يتضخم في الكحول بسهولة أكبر مما هي عليه في حالة نترو السيليلوز المصنوع من القطن والذي يفسر لماذا يبقى الأول الكثير من الكحول والماء .

إن عملية إزالة الماء تعتمد بشكل أولي على قدرة الكحول على إحلال الماء . وبما أن الماء لا يمكن إحلاله دوماً بشكل كامل لذا فإن الكحول يصبح ممتزجاً جزئياً مع الماء . بالإضافة إلى ذلك ، فإن بعض الماء يُمتز بواسطة نترو السيليلوز ولا يمكن إزالته بسهولة والذي يسبب تخفيفاً آخراً للكحول .

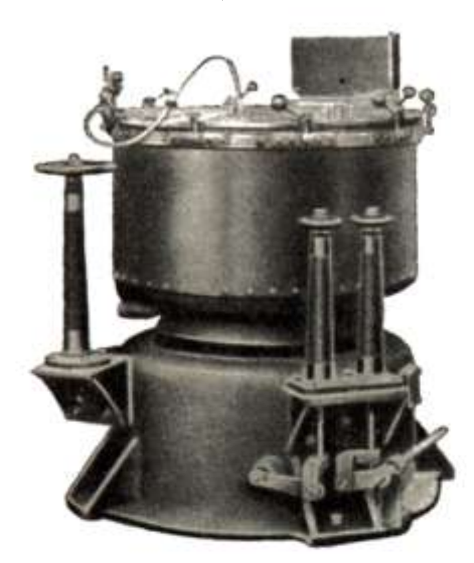
إن النسب والأجزاء اللاحقة من الكحول الجديد تحل محل وتستبدل الكحول المخفف ، أما ما تبقى من الكحول الممتز من قبل نترو السيليلوز فإنه يمزج مع الكحول المركز ويستبدل الأخير بالكحول الجديد ... الخ . وهذا المنهج من العملية يُوضح بواسطة التغيرات و التبدلات في تركيز الكحول في السائل الذي يجري خارجاً من جهاز إزالة الماء (الأشكال 203 – 205) .

ولقد تبين أن غسل نترو السيليلوز بالكحول يفيد في تحقيق هدف آخر ، فهو يذيب ويبعد عن منتجات انحلال نترو السيليلوز والتي تُعرف بأنها ذات استقرار منخفض (Berl و Delpy) . وهكذا فإن إزالة الماء عن نترو السيليلوز بواسطة الإحلال والاستبدال قد يعتبر عملية استقرار إضافية . إن دقة هذه العملية ، ومدتها الزمنية ، والتنوع في تركيز الكحول يعتمد إلى حد كبير على الجهاز المستخدم من أجل إزالة الماء . كذلك فإن المردود من الكحول المسترد يعتمد على الجهاز وعلى العملية الخاصة المستخدمة .

إزالة الماء بواسطة الطرد المركزي :

إن أبسط طريقة لإزالة الماء تكون بواسطة الطرد المركزي . وقد تستخدم نماذج متعددة . إن الطوارد المركزية التي تدار بمحرك لها سعة 30 كغ من نترو السيليلوز (المحسوب على أساس وزن المادة الجافة) .

إن مقود القوة (المحرك) غالباً ما يكون خطراً وذلك إن تم ترطيب نترو السيليلوز فقط بالكحول وذلك لأنه يجفف بسرعة كبيرة ويمكن أن يتغلغل إلى داخل ترس (مسنن) التدوير . ولهذا السبب فإن الطارد المركزي الخاص المدار بواسطة توربين مائي قد اعد لهذا الغرض (الأشكال 197 و 198) .



الشكل 197

إن صندوق هذا الطارد المركزي يمكن أن يدور عند سرعتين : 1000 – 1200 دورة لكل دقيقة و 500 – 600 دورة لكل دقيقة . إن معدل الدوران يجب أن يخفض عند تقديم الكحول ، وبعد ذلك يزداد لإزالة وإبعاد السائل.
لبعض صناديق الطرد المركزي جدار مضاعف من الصفيح المثقب (الشكل 198) مع وجود الفراغ الحلقي بين الجدارين المبطنة بقماش ترشيح قوي.





الشكل 198

يحمّل الصندوق بـ 60 كغ (المادة الجافة) من نترو السيليلوز الرطب ويعمل القماش عمل مرشح ويبقي نترو السيليلوز في الصندوق (السبت) . بعد أن يحمَل الطارد المركزي يغلق بغطاء مثبت بمشابك ويُوضع صندوق الطارد المركزي في حالة حركة بطيئة ويقدم أنبوب يحقن الكحول إلى داخل الفراغ بين عمود الإدارة والجدار الخارجي للصندوق عبر فتحة خاصة في الغطاء . إن للأنبوب عدة فوهات استلام والتي تواجه الجدار الخارجي للصندوق .

بداية تقدم نسبة 80 ٪ من الكحول من عملية إزالة الماء السابقة وتسرّع حركة الصندوق لتصريف جزء من الماء والكحول . يضاف الكثير من الكحول بنسب عديدة ، وتبطئ حركة الطارد المركزي ومن ثم تسرّع بعد كل عملية حقن . وعندما يصل محتوى الكحول في السائل المجفف (المصرّف) إلى 60٪ ، تقدم نسبة 96 ٪ من الكحول الجديد . تكرر هذه العملية من 2 – 3 مرات وذلك كما ذكرنا أعلاه وذلك حتى يصل تركيز الكحول الذي يجري من الطارد المركزي إلى 92 ٪

. إن كمية الكحول التي يتزود بها كل مرة يختبر من أجل أي طارد مركزي . وعند تشغيل الطارد المركزي المذكور أعلاه وبحمولة تبلغ 60 كغ من نترو السيليلوز، وعادة يحقن الكحول في أربع نسب :

I – 40 لتر من 80 ٪ من الكحول .

II – 40 لتر من 80 ٪ من الكحول .

III – 30 لتر من 95 ٪ من الكحول .

IV – 30 لتر من 95 ٪ من الكحول .

بعد ذلك يطرد نترو السيليلوز مركزياً إلى حد معين من محتوى الكحول . وعملية إزالة الماء لكل عجنة من نترو السيليلوز تتطلب تقريباً ساعة واحدة . وأفضل طريقة لاسترداد الكحول هي جمع نسبة 60 – 70 ٪ من الكحول وتكريره وجمع نسبة الـ 80 ٪ من الكحول بشكل منفصل واستخدامه من أجل إزالة ماء العجنة الثانية من نترو السيليلوز .

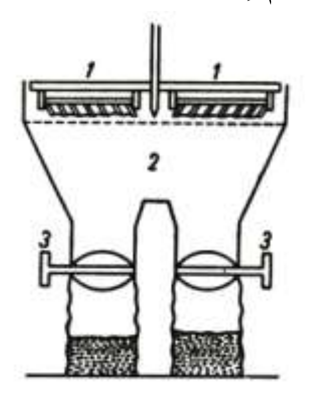
تستهلك كمية 125 لتر من نسبة 95 ٪ من الكحول لكل 100 كغ من نترو السيليلوز المزال منه الماء ، ومن هذه الكمية تبقى 30 – 35 لتر في نترو السيليلوز وحوالي 90 لتر تسترد بواسطة التكرير .

بعد إزالة الماء تبقى 30 – 35 ٪ من الكحول في نترو السيليلوز وتستخدم بشكل لاحق كجزء من المذيب .

يجب أن تستمر عملية الطرد المركزي النهائية حتى يبقى محتوى الكحول المتبقي ثابتاً ومنتظماً ولقد وجد أن مع أشكال وصيغ معينة من نترو السيليلوز (مثل تلك المصنوعة من السيليلوز الخشبي) تكون إزالة الزيادة من الكحول بواسطة الطرد المركزي صعباً . في حالات كهذه ، يجب أن يستمر الطرد المركزي لفترة أطول نوعاً ما . وإن كان محتوى الكحول في نترو السيليلوز عالياً جداً فإن المزيد من المذيب سوف يوضع في مرحلة لاحقة من التخفيف أو أن تركيبه سوف يتغير ليزيد من محتوى الكحول فيه . يؤخذ نترو السيليلوز المطرود مركزياً من الطارد

المركزي مع القماش . وبما أن القماش وشحنته يلتصقان بقوة بجدران الصندوق فإنه قد يكون من الضروري استخدام مجراف من الألمنيوم لفصله ، وبوزن نترو السيليلوز غير المحمّل ، ويعطي هذا محتوى الكحول ووزن المادة الجافة . يكسر نترو السيليلوز المرطب بالكحول إلى كتل ويحمّل في داخل علب أسطوانية مصنوعة من الحديد المغلفن بقوة والمحكمة السد . تحتوي كل علبة على وزن 20كغ تقريباً من نترو السيليلوز (المحسوب كمادة جافة) .

إن نترو السيليلوز الواجب تحميله في الطارد المركزي قد يكون على شكل كتل أو مضغوطاً (والذي يؤخذ مباشرة من علب الانتقال) . ومن أجل الوصول إلى تناسق وانسجام في عملية الطرد المركزي ، فإنه يُنصح قبل تحميل نترو السيليلوز أن يفرك ويحك عبر غربال ذو ثقوب شبكية تصل إلى 1 – 2 سم وذلك إما يدوياً أو ميكانيكياً والحك يدوياً قد يتم إما بواسطة اليد أو بواسطة

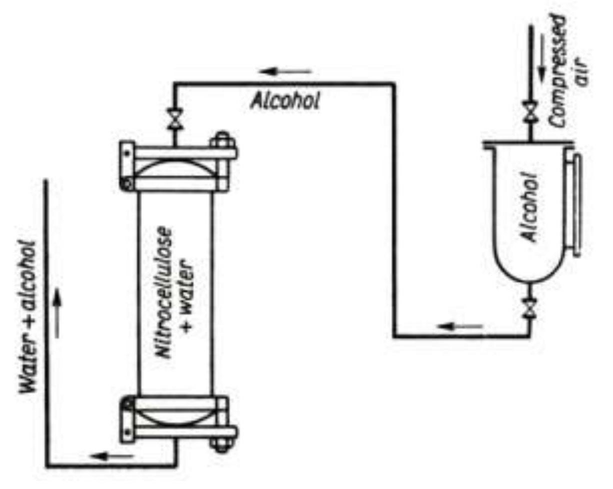


الشكل 199

مقلب أو محراك خشبي. ومن أجل الحك الميكانيكي قد يستخدم جهاز Nussbauner (الشكل 199) الذي تدور فيه مكشطة برونزية مثبتة على أعمدة تدوير أفقية (1) حول عمود إدارة عمودي وتُشبك بالغربال (2) المصنوع من النحاس الأصفر أو سلك الألمنيوم . تستخدم مانع ارتجاج (مخمد) من نموذج Swived (3) لتحميل نترو السيليلوز المفروك في أكياس .

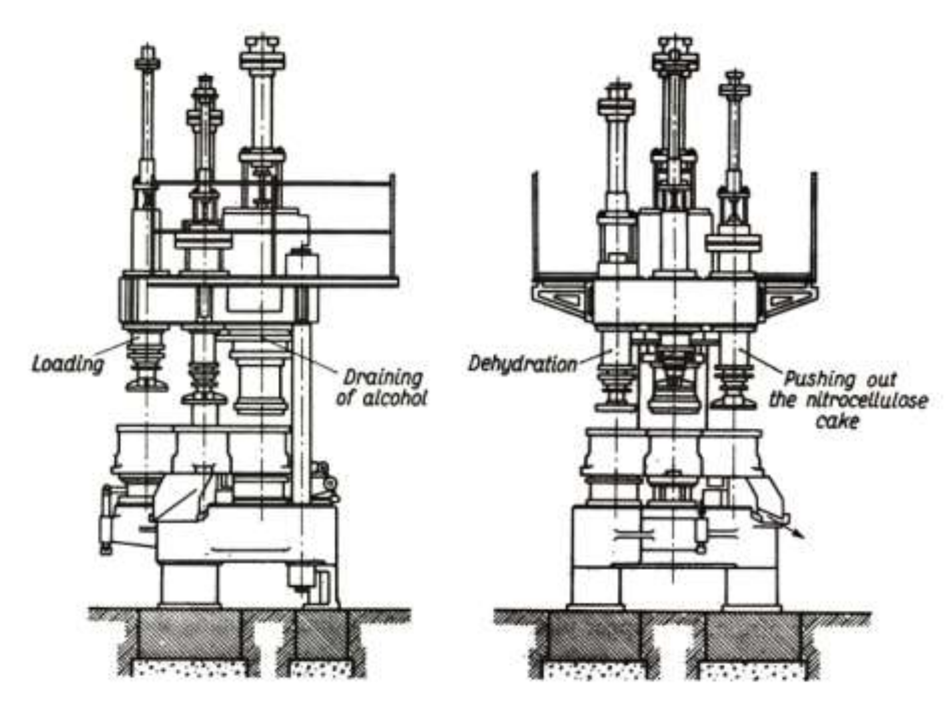
إزالة الماء في المكبس :

هناك طريقة أخرى من أجل إزالة ماء نترو السيليلوز وهي تعتمد على استخدام مكابس هيدروليكية أو هوائية . إن إزالة الماء في المكابس الهوائية (التي تعمل بالهواء المضغوط) (ناشرة – رذاذة) (الشكل 200) . يتألف من ملئ اسطوانة المكبس بالبارود الرطب والذي يُعصر خارجاً من الصهريج تحت ضغط 5 – 8 ضغط جوي . بعد ذلك تغلق الأسطوانة ، ويرغم على الدخول إليها من الأعلى بواسطة هواء مضغوط (5 – 8) ضغط جوي . أما الماء والذي يتبع بالكحول المخفف وأخيراً بالكحول المركز فإنها تجري خارجاً من الأسفل .



الشكل 200

بعد إزالة التميؤ في الناشرة (الرذاذة) ، يحتوي نترو السيليلوز على حوالي 50٪ من الكحول . ويعتبر هذا بشكل واضح كبير جداً وعند الإزالة والإبعاد من الأسطوانة يُعرّض نترو السيليلوز للضغط في ضاغط هيدروليكي (100 – 200 كغ / سم ٢) وذلك لخفض محتوى الكحول إلى 30 – 35 ٪ والطريقة المذكورة أعلاه تطلب منشآت باهظة الثمن ، وطاقم عمل أكبر وتستغرق فترة أطول مما تأخذه عملية إزالة الماء في الطارد المركزي أو في ضواغط هيدروليكية . إلا أنه لا يبدو أنه يستخدم حتى اليوم . إن عملية إزالة الماء في الضواغط الهيدروليكية هي الطريقة العامة المستخدمة اليوم .



الشكل 201

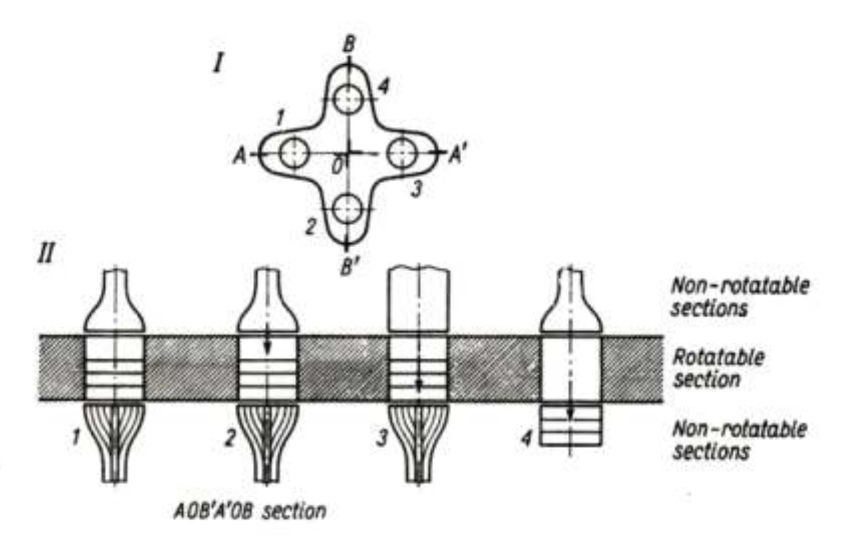
ويتألف ضاغط Champigneul (الشكل 201) من أربعة اسطوانات تدور حول عمود إدارة عمودي ومن أربعة مكابس تتخذ مواقعاً تتناسب مع حركات القدر (الوعاء) .

يمكن أن تتحرك المكابس باتجاه عمودي وتقدم دوماً نفس العمليات المتتابعة ، بينما تدور مجموعة من الأسطوانات ، وكل واحدة منها تأخذ بدورها أربعة مواقع وذلك بالتوافق مع العمليات الأربع المنفصلة .

إن عمل المكبس موضح في الشكل 202 بواسطة الرسم البياني ، كما أن ترتيب الأسطوانات كما يُرى ويتضح مما ذكر أعلاه توضح في الجزء (I) أما الجزء (II) فإنه يمثل الأسطوانات الأربعة كلها وكما يتضح لنا فإن أقطار كل

كباس تكون مختلفة ومتباينة . وهذا الأمر يعتبر هاماً لأن الضغط على كامل المكبس يكون نسبية بالنسبة r_2 حيث (r = نصف قطر الكباس) .

يؤلف قعر الأسطوانات قطاعاً غير متحرك (غير متنقل) وسفلي وغير دوارة حول عمود الإدارة O ، وبقناة أنبوبية من أجل تدفق الكحول . تستمر العملية كالتالي : يوضع غربال من النحاس الأصفر وقرص من الكتان في أسفل الأسطوانة في الموقع (1) وبعد ذلك تصب كمية 20 كغ (المادة الجافة) من نترو السيليلوز الرطب من الأعلى .



الشكل 202

تعبأ نماذج وأنماط مستخدمة عادة من نترو السيليلوز (البارود مع القطن الغرواني) بالتبادل في طبقات والتي تؤلف في الحقيقة عملية مزج وخلط أولية . تكون الطبقات العليا والسفلى مصنوعة ومحضرة من أنواع من نترو السيليلوز المستخدمة بكميات أكبر . يوضع ويثبت نترو السيليلوز في المكان بواسطة كباس سفلي . يرتفع الكباس العلوي ويهبط وبهذا يتم دك الحمّل بينما يتم صبه وسكبه مؤدياً بذلك إلى التصاق الغربال النحاسي والقرص الكتاني بالسطح السفلي من المحمّل (الحمولة) .

قد يتراوح ضغط الكباس من 25 – 50 كغ / سم٢ . وبعد أن تشحن الأسطوانة في الموقع (1) ، تُحول مجموعة الأسطوانات إلى الدرجة 90° بحيث تتحرك الأسطوانة (1) إلى الموقع (2) وهنا يتشكل مقر الأسطوانة بواسطة الكباس السفلي الذي يكون فيه أخاديد ومجاري لتصريف الكحول والماء بعيداً . وهنا تصب كمية 20 لتر من 95 – 96 ٪ من الكحول المكرر على طبقة من نترو السيليلوز المضغوط وتُجبر على الدخول عبر هذه الطبقة بواسطة الكباس العلوي عند ضغوط 50 – 100 كغ / سم٢ . يجري خارجاً كل من الماء ، الكحول المخفف وأخيراً الكحول المخفف بنسبة أقل عبر المجرى في الكباس الأدنى .

بعد أن يلامس الكباس العلوي طبقة نترو السيليلوز أي بعد أن يرغم الكحول على الدخول عبر المادة المزال منها الماء ، يرتفع الكباس العلوي بينما يتحرك الكباس السفلي باتجاه الأسفل وتتحرك ثانية مجموعة الأسطوانات عبر الزاوية 90° ولذا فإن الأسطوانة التي تبدأ من الموقع (1) عبر (2) تأخذ الآن الموقع (3) وهنا يركب الكباس السفلي ضمن مجرى لتصريف الكحول خارجاً .

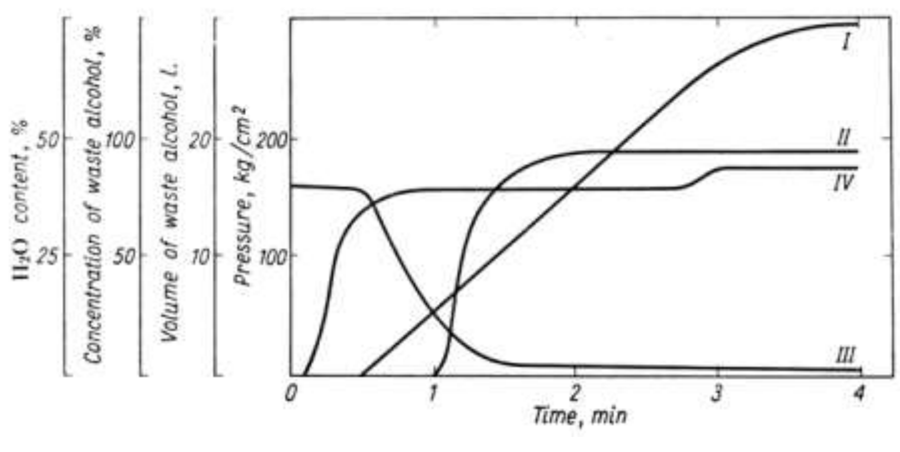
إن الكباس العلوي في الموقع (3) له أكبر قطر وقد يعرّض لضغط 200 – 300كغ/سم٢ ، وهو يقلل من محتوى الكحول إلى 30 – 35 ٪ وبعد أن يُرفع الكباس العلوي و الكباس السفلي يُخفض فإن مجموعة الأسطوانات تتحرك عبر الزاوية 90° .

تمرر الأسطوانة من الموقع (3) إلى الموقع (4) حيث يدفع الكباس العلوي القرص من نترو السيليلوز المزال منه الماء باتجاه الأسفل ، وتبعد الشبكة النحاسية والقرص الكتاني وتكسر المادة القرصية بمدقة خشبية وتفرك بسرعة عبر غربال نحاسي خشن (1 – 2 سم قطر الثقوب) .

يوزن نترو السيليلوز المغربل لتحديد محتواه من الكحول ويعاد وضع الشبكة والقرص الكتاني في أسفل الأسطوانة في الموقع (1) وذلك قبل بدء الدورة ثانية بحمولة جديدة من نترو السيليلوز .

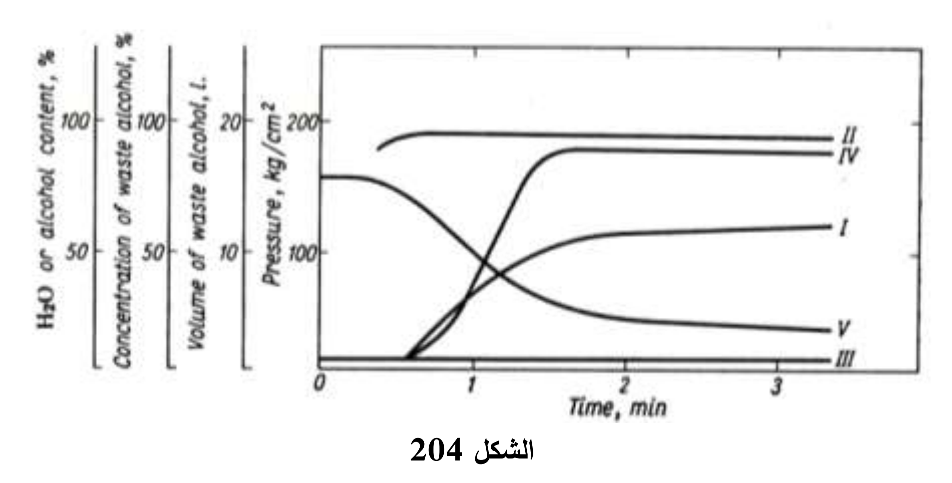
إن إزالـة المـاء باستخدام هـذا الـنمط مـن الضـغط تمنـع وتحـول دون اسـترداد الكحـول المخفف . وتستخدم فقط نسبة 92 – 96 ٪ من الكحـول من أجل إزالـة المـاء، أما الكحول المتخلف دون تركيز محدد (وعادة يكون 50 ٪) فإنـه يطـرد ويبعد وأي من التراكيز الأعلى ترسل إلـى عملية التكرير . لقد درس Ponchon منهج إزالة ماء نترو السيليلوز في مكبس Champigneul .

ورسم رسوماً بيانية توضح كيف يمكن أن يستبدل الماء والكحول في كل موقع مـن مواقـع الاسـطوانة ، والرسـوم البيانيـة فـي الشـكل 203 تشـير إلـى عمليـة إزالـة الماء عندما تكون الاسطوانة في موقع (2) .



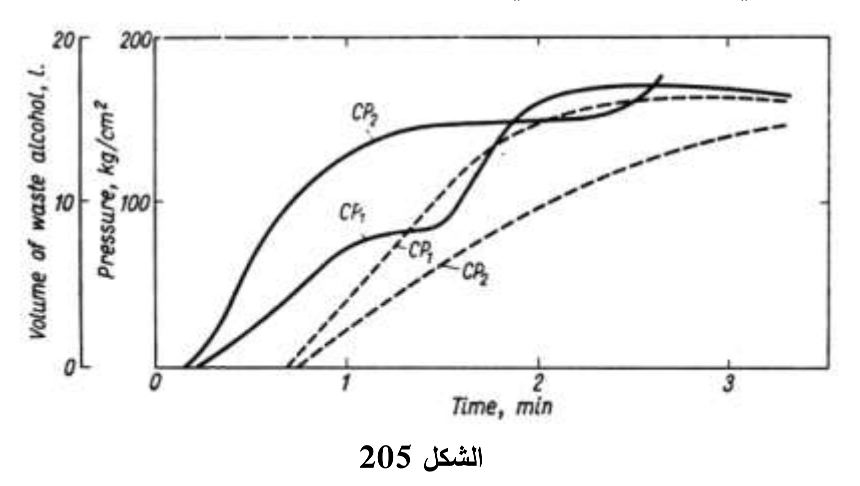
الشكل 203

ويظهر المنحني (1) التغير والتبدل في الحجم والمنحني (II) يظهر التغير في تركيز الكحول المتبقي ، والمنحني (III) يظهر التغير في محتوى الماء لمادة نترو السيليلوز ، والمنحنـي IV يوضـح الضـغط المشـار إليـه بواسـطة المـانوميتر . إن التغيرات في كل هذه القيم تشرح بمرور الوقت والزمن .



الشكل 204

والرسم البياني الذي يوضح عملية إزالة الماء وذلك عندما تكون الاسطوانة في الموقع (3) (انفصال الكحول) موضح في الشكل 204 ، والمنحنيات I – IV تشير إلى نفس العلاقة كما في الشكل 203 ، وفي منحني الإضافة V يظهر الانخفاض في محتوى الكحول في مادة نترو السيليلوز .



الشكل 205

وقد قدم Ponchon رسماً بيانياً (الشكل 205) يظهر الاختلاف بين إزالة ماء نترو السيليلوز CP_1 (الحاوي على 1.5 ٪ من المادة الذوابة في الكحول) ونترو السيليلوز CP_2 (الحاوي على 5.2 ٪ من المادة الذوابة في الكحول) .يشير الرسم البياني إلى كلا الصيغتين ضمن المكبس (الخطوط المتكسرة) كما

يظهر الرسم البياني أن الضغط اللازم لإحلال الماء يكون منخفضاً مع البارود نترو السيليلوز CP_1) وأقل مما يكون عليه مع القطن الغرواني (نترو السيليلوز CP_2) .

وفي CP_1 يجري الكحول خارجاً بسرعة كبيرة وهذه الاكتشافات بينت أن CP_1 يزال عن الماء بسهولة أكبر من CP_2 ، وقد دلت التجارب واختبارات Ponchon التي قام بها إلى أن الترتيب المفضل ذو المزايا الحسنة يمكن في وضع طبقة CP_2 في أسفل الاسطوانة وطبقة CP_1 في الجزء العلوي .

وكما توضح رسوم Ponchon البيانية فإن استخدام المكبس الهيدروليكي يؤدي إلى تغيرات مميزة جداً في تركيز الكحول على عملية إزالة الماء ويسمح باستخدام الكحول ذو التركيز 50٪ تقريباً فإنه يجمع ويكرر ، ويعطي Sretlov الأرقام التالية المميزة لمردود مكبس Champignul ففي أثناء دورة عمل واحدة يقوم بها المكبس يستحصل على 20 كغ من نترو السيليلوز الحاوي على 6كغ من الكحول المطلق (23 ٪ من كامل الوزن) وحوالي 0.4 كغ من الماء (1.5 ٪ من كامل الوزن) وفي المرحلة الأولى من العملية (المواقع 1 و 2) تجري كمية 12 – 14 كغ من 40 – 50 ٪ من الكحول المخفف ، وفي المرحلة الثانية (الموقع 3) تجري خارجاً 7 كغ من 93 ٪ من الكحول .

تستمر دورة العمل الواحدة للمكبس 2 دقيقة ، وفي غضون ساعة واحدة يزال الماء عن ما يقارب 30 سحنة من نترو السيليلوز بوزن 20 كغ لكل شحنة فمثلاً 600 كغ / ساعة .

وحسب رأي Ponchon تستخدم كمية 110 كغ من 93 ٪ من الكحول من أجل إزالة ماء 100 كغ من نترو السيليلوز (الوزن الجاف) وفي المصانع الفرنسية (1917) يسترد معدل 33 كغ من 42 – 52 ٪ من الكحول المتخلف ويعاد من أجل التكرير . إن استهلاك القدرة لكل 1000كغ من نترو السيليلوز (الجاف) يكون 13.5 كيلو واط ساعي .

إن مكبس Becker و Vanhrülen هو نموذج آخر للمكابس وفي هذا المكبس يزال أولاً ماء نترو السيليلوز غير المطرود مركزياً والرطب وذلك بإزالة ما يفوق 20 – 30 ٪ من محتواه المائي وبعد ذلك يعرض لعملية (إزالة ماء) أخرى بالكحول . تحدث عملية إزالة الماء الجزئية في لولب التعقيم المستخدم في هذا المكبس .

تكرير الكحول من عملية إزالة الماء :

يحتوي الكحول الناتج عن عملية إزالة الماء على كمية محددة من نترو السيليلوز أي على أجزاء ذوابة والمنحلة على الأغلب وكمية محددة في المستعلق . وقد أظهرت التجارب والاختبارات أن حوالي 2.2 غ من نترو السيليلوز المذاب و 1.3غ من نترو السيليلوز في المستعلق والتي يبلغ مجموعها 3.5 غ ، تتواجد في لتر واحد من 70 ٪ من الكحول الناتج عن الطرد المركزي إلا أنه أحياناً قد يصل محتوى نترو السيليلوز في الكحول إلى 10 – 12 غ /لتر

إن نترو السيليلوز الموجود في المستعلق يمر بسهولة عبر المرشحات ولذا يجب أن ينفصل بواسطة الصفق لمادة الكحول خارج الصهريج الذي يُخزن فيه الكحول المتبقي .

وبهذه الطريقة ينخفض محتوى نترو السيليلوز في المحول المتبقي إلى 2 – 3 غ / لتر وفي بعض المصانع يبعد نترو السيليلوز بشكل كامل بواسطة حل الكحول إلى حد 40 ٪ بالماء (الناتج عن غسل المسحوق والحاوي بالتالي على كمية صغيرة من الكحول) وبهذه الطريقة تترسب كمية محددة من نترو السيليلوز كحمأة أو كدارة . وبعد الاستقرار ، يصفق الكحول وهذه الطريقة مزعجة وعادة لا تستخدم وذلك لأن نترو السيليلوز المتبقي في المحلول والكميات الضئيلة من مستعلقة .

في الكحول تكون عرضة للتفكك في أثناء التسخين المطوّل خلال التقطير . إن تفكك نترو السيليلوز المتبقي في وحدة التقطير (الحوض) قد سبب مرات عدة العديد من الانفجارات .

بالإضافة إلى أنه وبسبب تفكك نترو السيليلوز هناك كميات ضئيلة من النتريت ، النترات وحتى أكاسيد النتريك في ناتج التقطير . ولتجنب هذا ، فإنه يُنصح بإضافة أكسيد الكالسيوم إلى حوض التقطير وذلك باستخدام 1 كغ لكل 100 لتر من الكحول . وهذا يسبب حلمهة نترو السيليلوز ويعادل منتجات الحلمهة ، وبالإضافة إلى ذلك ، يجب تحرير الحوض من المخلفات الصلبة قدر الإمكان وعند التحرير تصل الخسارة إلى ما يقارب 1.5 ٪ من الكحول .

تحضير خلطات نترو السيليلوز

يجب أن يلبي نترو السيليلوز المعد من أجل تحضير المسحوق مستلزمات ومتطلبات الاستقرار الكيماوي .

محتوى النتروجين والاستقرار في خليط من الكحول والايثر وذلك حسب التنظيمات والقوانين المبينة في فصل يتحدث عن نترو السيليلوز ، ومن أجل تصنيع معظم أنواع مساحيق نترو السيليلوز شبه الغراونية مع مذيب طيّار ومؤخراً كذلك من أجل تصنيع مساحيق نترو السيليلوز بدون مذيب ، وقد استخدم مزيج مؤلف من كلا الصيغتين من البارود وهو البارود العالي النترجة غير الذواب في مزيج من الكحول والايثر والقطن الغرواني المنخفض النترجة والذواب في مزيج من الكحول والايثر (وفي بعض البلدان مثل الاتحاد السوفيتي والولايات المتحدة الأمريكية) يستخدم قطن Pyro collodion ومن أجل المساحيق التي تتطلب محتوى نتروجين عالي يستخدم مزيج من البارود و " Pyro collodion "

وبما أن نترو السيليلوز يخزن بوزن في حالة رطبة (25 – 30 ٪ من الماء) فإنه يجب حساب محتوى الرطوبة بدقة قبل القيام العجن . وعادة تتلقى وحدة المسحوق نترو السيليلوز في عبوات وحاويات شبه مختومة . وبما أن هذه العبوات

ليست محكمة الإغلاق لذا فإن محتوى الرطوبة يكون عرضة لبعض التغير والتبديل ، وهذا يجعل العجن أمراً أكثر صعوبة ، أقل دقة وحتى غير مضبوط بشكل كامل .

لذا فإنه ما ينصح به موازنة رطوبة نترو السيليلوز بواسطة تفريغه في داخل حفر خرسانية ، والتي تتسع لـ 5000 إلى 20.000 كغ من نترو السيليلوز (الوزن الجاف) والمسدودة بإحكام بغطاء حديدي صفيحي مزود بسدادة مطاطية ومن ثم تخزينها هناك بضعة أيام . يُحلل نترو السيليلوز بعد ذلك من أجل معرفة محتواه المائي ، محتوى النتروجين وذوبانيته (الوزن الجاف) في مزيج من الكحول والايثر . تؤخذ العينات من أماكن عدة وذلك لجعل التحليل أكثر موثوقية .

بعد تحليل كل صيغة من صيغ نترو السيليلوز (قطن البارود , القطن الغرواني ، قطن Pyro collodion) تعجن بشكل منفصل في كيس كتاني والذي يخزن من أجل الأمن والسلامة في وعاء حديدي سدود للهواء (وذلك لحماية نترو السيليلوز من الجفاف ومن أن يصبح غبارياً) يعجن نترو السيليلوز على دفعات بحيث يكون حجم الدفعة الواحدة معتمداً على أبعاد ونموذج الجهاز المستخدم .

وفي فرنسا على سبيل المثال ، تبلغ وزن كامل الشحنة من نترو السيليلوز (CP_1 و CP_2) 20 كغ وذلك عندما يزال الماء عنها في كباس هيدروليكي أو 30 كغ عندما يزال الماء في طارد مركزي .

وأكثر الطرق حداثة والتي تتعلق بمشكلة خلط نترو السيليلوز تتألف من خلط نموذجين محددين من نترو السيليلوز في مصنع نترو السيليلوز نفسه ، وفي هذه الحالة ، تمزج كلا الصيغتين تحت الماء في خلاطات وذلك كما ذكر في المجلد II ص 374 . وبعد ذلك يطرد الماء مركزياً ويزال الماء عن المزيج بالكحول .

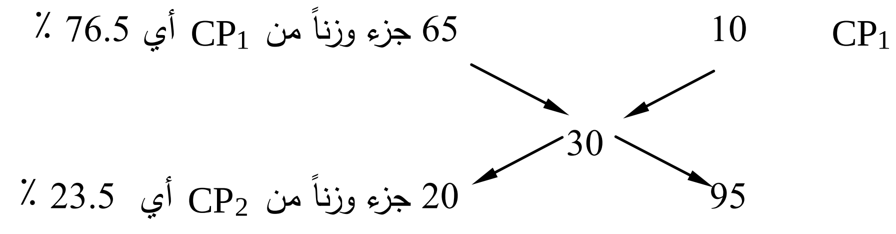
وهذه الطريقة تخلق المشاكل والارتباك لمصنع المسحوق الذي يفقد إمكانية تبدل وتغير تركيب الخلطات (ضمن حدود معينة) أي محتوى النتروجين

والذوبانية الكاملة لنترو السيليلوز لذا فقد أجبر مصنع المسحوق على تحديد عدد العوامل التي يمكن أن تتبدل للحصول على المسحوق ذو ميزات باليستية مطلوبة ومرغوبة .

وعند معالجة خليط نترو السيليلوز بالمذيب ، يذاب فقط الغرواني ويتحول إلى حالة غروانية . يتحد البارود في الكتلة الغروانية على شكل أنسجة وهكذا فإنه بإذابة مزيج من نترو السيليلوز في مزيج من الكحول والايثر ، فإننا نعني بذلك كامل ذوبانية المزيج .

إن عملية عجن نترو السيليلوز تتألف من وزن البارود والقطن الغرواني بمعدل ونسبة تعطي مزيجاً من محتوى النتروجين الملائم ذو الذوبانية الكاملة المطلوبة .

إن القاعدة التالية تكون مفيدة ونامية في حساب تفكك مزيج ما . ولنفترض أنه يستلزم مزيجاً بنسبة 30 ٪ من كامل الذوبانية ، لذا فإنه يتألف من البارود (CP_1) ذو الذوبانية 10 ٪ ومن القطن الغرواني (CP_2) ذو الذوبانية 95 ٪ . ولتحضيره تمزج 95 جزء وزناً من CP_1 و 20 جزء وزناً من CP_2 .



بعد أن تمزج المكونات يجب أن تفحص والتأكد من كامل نحتوى النتروجين في الخليط المستحصل عليه ويجب الحفاظ على محتوى النتروجين وذوبانية خليط نترو السيليلوز ضمن الحدود التالية وذلك حسب استخدامها المرغوب منها (الجدول 177) .

TABLE 177

	Total solubility	Nitrogen content
Rifle powder	18–25%	13.1–13.3%
Powder for smaller calibre cannon (below 90 mm)	25–35%	12.8–13.1%
Powder for heavier calibre cannon	35–45%	12.5–12.9%

فكلما كان محتوى النتروجين منخفضاً وذوبانية نترو السيليلوز في مذيب ما عالية كلما كان احتراق المسحوق المصنوع منه بطيئاً . وهكذا فإنه عند مطابقة تركيب خليط من البارود والقطن الغرواني للحصول على الذوبانية الكاملة اللازمة يمكن تنظيم معدل احتراق المسحوق ضمن حدود معينة . فمثلاً في فرنسا ، من اجل مساحيق البندقية والتي تعتبر مساحيق ذات احتراق أسرع من احتراق مساحيق المدافع ، يوازن المزيج من CP_1 و CP_2 بحيث تبلغ كامل الذوبانية 15 – 20٪ بينما بالنسبة للنموذج الأقدم من المسحوق Bn_3F (Le Bel rifle) تكون كامل الذوبانية 25 – 30 ٪ . وبالنسبة لمسحوق مدافع الميدان ذات العيار الصغير (75 ملم) يتم اختيار مسحوق ذو ذوبانية كاملة تبلغ 30 – 35 ٪ . أما بالنسبة لمسحوق مدافع الميدان ذات العيار 105 وبالنسبة لمدافع البحرية ذات العيار الصغير فإن كامل الذوبانية تكون 40 ٪ وبالنسبة للمدافع ذات العيار الثقيل تكون 40 – 50 ٪ .

وإن كان المسحوق مصنوعاً من بيرو السيليلوز ، فإن جزءاً واحداً منه يذوب في المذيب (وعادة يكون 60 – 70 ٪) بينما كمية محددة من المادة تبقى على شكل نسيج أو ليفة .

الإذابة الجزئية لنترو السيليلوز :

من أجل تصنيع مسحوق نترو السيليلوز يستخدم مذيب طيار أي مزيج من الكحول مع الايثر بنسبة وزنية تبلغ 2 : 1

إن الكحول (المكرر عادة إلى حد 95 – 96 ٪) يجب ألا يكون حمضياً . ولتحضير عينة 100 سم^3 من الكحول المتعادل اتجاه فينول فتائين فإن الأمر لا يتطلب أكثر من 1.6 سم^3 من 0.1 N من NaOH .

إن كمية كبيرة من الحمض تكون ضارة ومؤذية وذلك لأنها تؤثر عكسياً على استقرار وتعطي مسحوقاً أسود اللون . يجب ألا يحتوي الكحول على النتريت . ويجب أن يزود مصنع مسحوق نترو السيليلوز بوحدة من أجل تقطير الكحول . ويكون الايثر بصيغته التجارية المعروفة نقياً بشكل كافي كي يستخدم في خليط ومزيج مع الكحول . يجب ألا يزيد المحتوى الحمضي عن 40 ملغ (المحسوب كـ H_2SO_4) لكل لتر ، كما يحتوي على النتريت ، ويجب أن يشتمل مصنع مسحوق النترو السيليلوز على وحدة لتصنيع الايثر . وفي فرنسا يستخدم نموذجين من محاليل الكحول والايثر من أجل تصنيع مسحوق نترو السيليلوز المحدد حسب درجات البوميه :

(1) 56° بوميه لمحلول مؤلف من 64 جزء وزناً من الايثر و 36 جزء وزناً من الكحول .

(2)54° بوميه لمحلول مؤلف من 56 جزء وزناً من الايثر و 44 جزء وزناً من الكحول .

يذوب نترو السيليلوز بسهولة أكبر في الايثر 56° بوميه والذي يستخدم لذلك أكثر من الايثر 54° بوميه .

ولكن إذا كان نترو السيليلوز ذواباً جيداً ويعطي مسحوقاً ذو معدل احتراق بطيء ، فإنه يستخدم محلول الايثر والكحول 54° بوميه ، أي المذيب الذي يترك الكثير من المادة غير الذوابة والذي يعطي مسحوقاً ليفياً أكثر .

يستخدم المذيب الطيّار (مزيج الكحول – الايثر) بكمية تكون فيها العجينة حرة وسائبة نوعاً ما ولكنها تلتصق بالأصابع عندما تضغط باليد بين الأصابع .

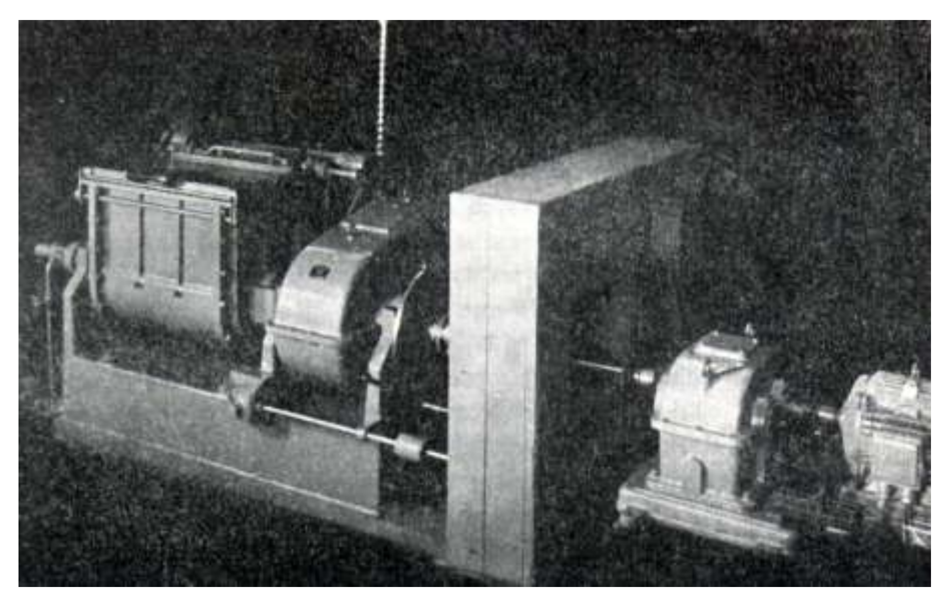
إن الكمية الفعلية تعتمد إلى حد كبير على ميزات نترو السيليلوز وذلك لأن بعض الصيغ تتطلب وتستلزم مذيباً أكثر من الصيغ الأخرى .

تتحد كمية المذيب عادة بواسطة التجربة والاختبار ، وتتراوح من 70 – 150 جزء لكل 100 جزء وزناً من مزيج من نترو السيليلوز (المادة الجافة) . ومع نترو السيليلوز الخشبي تستخدم كميات أصغر من المذيب (70 – 90 ٪) ويعزى هذا للدرجة المنخفضة لعملية بلمرة السيليلوز الخشبي وذلك مقارنة مع بلمرة القطن وبدرجة البلمرة المنخفضة يتضخم نترو السيليلوز ويذوب بسهولة معطياً محاليل ذات لزوجة منخفضة نسبياً .

ومع بيرو السيليلوز الذي يحتوي على 60 – 70 ٪ من المادة الذوابة في مزيج الكحول – الايثر ، يكون استخدام 70 – 80 جزء وزناً من المذيب لكل 100 جزء من نترو السيليلوز كافياً وفعالاً .

لا يستخدم المذيب الطيار من أجل تحضير وتصنيع مساحيق غروانية بشكل كامل وحاوية على نترو جليسرين باستثناء الكورديت البريطاني ولهذا يستخدم الأسيتون الذي يكون مذيباً ملائماً جداً لكل من السيليلوز المنترج بشكل عالي (بارود 13 ٪ من N) ونترو جليسرين . كذلك تستخدم كميات صغيرة من الأسيتون كمذيب مساعد من أجل تصنيع الباليستيت .

وخلال الحرب العالمية الأولى وعندما كان هناك حاجة للأسيتون ، تم استخدام مزيج من الكحول – الايثر كمادة بديلة لتصنيع الكورديت ، لذا فقد أصبح من الضروري استخدام السيليلوز بشكل منخفض والذواب في هذا المذيب (كورديت RDB) وقد نوقش هذا الأمر بتفصيل أكبر في الفصل الذي يدرس مساحيق نتروجليسرين .



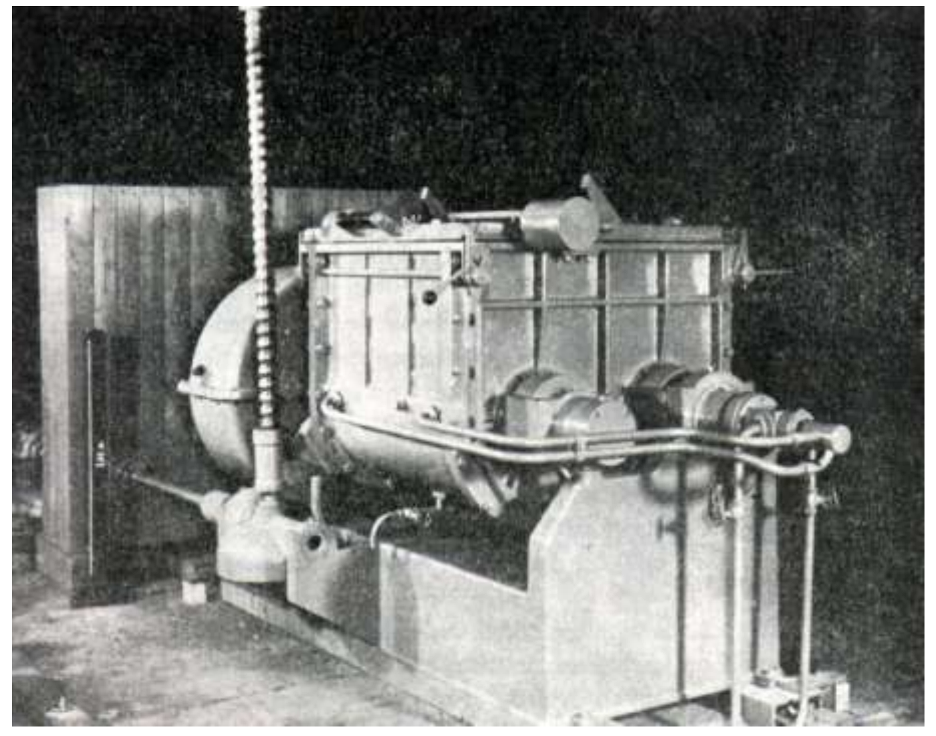
الشكل 206

يعالج نترو السيليلوز بالهلام (المذاب) وتحضر عجينة المسحوق في عجانات بحيث تمزج الكتلة الشبيهة بالعجينة بشكل كامل وشامل ، وعادة

تستخدم العجانات من نموذج Werner - fleiderer (الأشكال 206 – 207 – 208 و 209) هي تتألف من حوض مصنوع من البرونز (محاط بغلاف تبريد) الذي يدور فيه محراكين قويين من البرونز على شكل نصل « شفرة » له شكل الدودة باتجاهات معاكسة . يستحصل على العجن الفعّال المتحد مع المزج الآني بواسطة حركة المحراك باتجاه الأسفل في المركز وباتجاه الأعلى مع الجدران .

إن السرعة الزاوّية للمحراك الأبطئ تكون 20 – 30 دورة لكل دقيقة والسرعة الزاوية للمحراك الأسرع تبلغ 40 – 60 دورة لكل دقيقة . ويزود الحوض بغلاف تبريد خارجي .

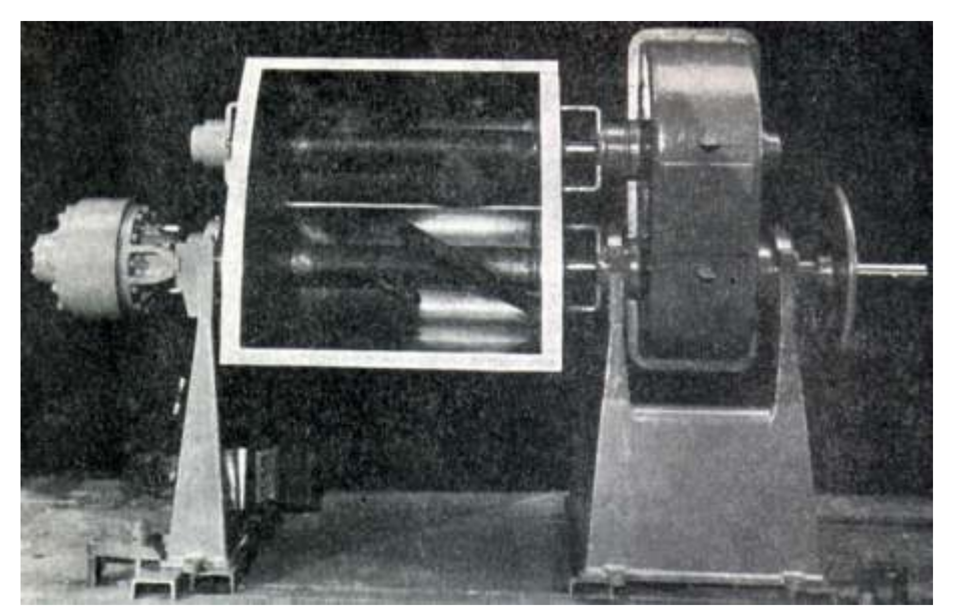
إن العجانات المستخدمة ذات قدرات سعة مختلفة ، وعادة ما تتسع لشحنة بوزن 60 كغ من نترو السيليلوز المزال منه الماء (الوزن الجاف) الحاوي على الكحول .



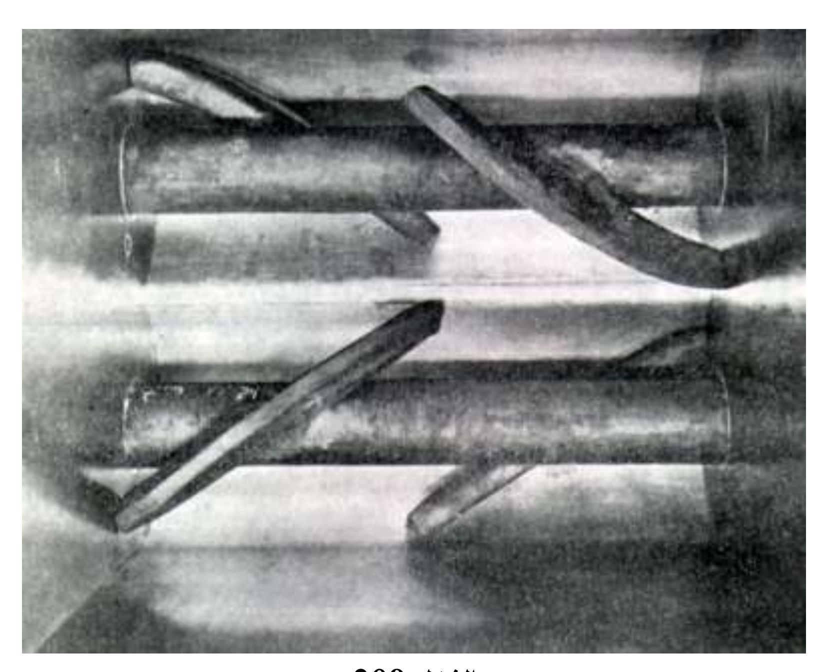
الشكل 207

بعد أن تحمّل العجانة تُغلق (وحتى ذلك الوقت يكون الغطاء معلقاً بسلاسل متدلية من السقف) ويُبرم على الحوض بشكل محكم قدر الإمكان . بعد ذلك يُشغل المحراك ويلقم الايثر عبر المجرى (القناة) الموجودة في الغطاء ، كذلك هو الأمر بالنسبة للكمية الإضافة من الكحول .

وبشكل متزامن وآني تقدم مادة الاستقرار بطريقة يوزن فيها ثاني فينيل الأمين في كيس حريري موضوع في داخل عبوة صغيرة قريبة (متصلة) بالغطاء ويربط الأخير بالمجرى الذي يقوم بتلقيم الايثر بحيث أن الايثر المتدفق من جهاز التعبئة إلى العجانة والذي عند مروره عبر الحاوية العبوة مع ثاني فينيل الأمين يذيبه ويقدمه إلى داخل حوض المسحوق .



الشكل 208

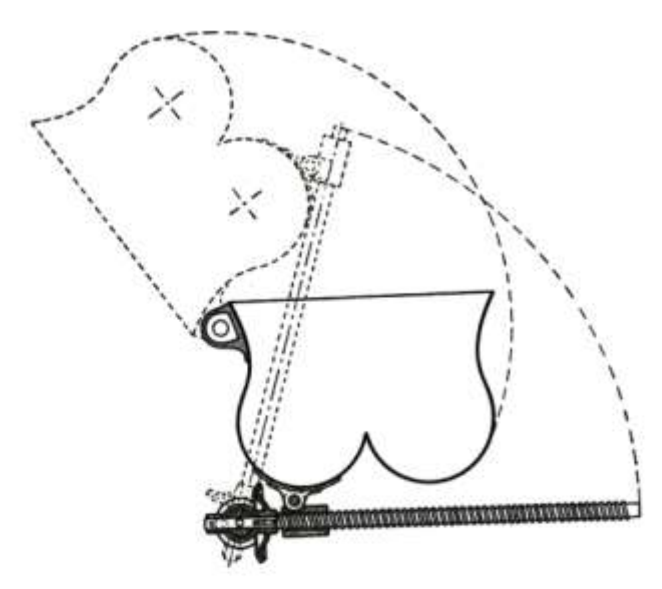


الشكل 209

ولتسهيل سواء التفحص سواء أكان ثاني فينيل الأمين موجوداً أم لا في كل العبوات ، فإنه مما يُنصح به تركيب نافذة للمراقبة . يستغرق العجن 2.5 – 3 ساعات على الرغم من انه في حالات طارئة استثنائية إن كان التصنيع السريع ضرورياً ومطلوباً ، قد تقتصر هذه الفترة إلى 1 – 1.5 ساعة .

وبما أن الكتلة تسخن خلال العجن بسبب الاحتكاك ، فإن الماء البارد يلقم إلى غلاف التبريد خلال فترة العجن الكاملة بحيث لا تتجاوز درجة الحرارة 30°م وإلا فإن الايثر سوف يتبخر .

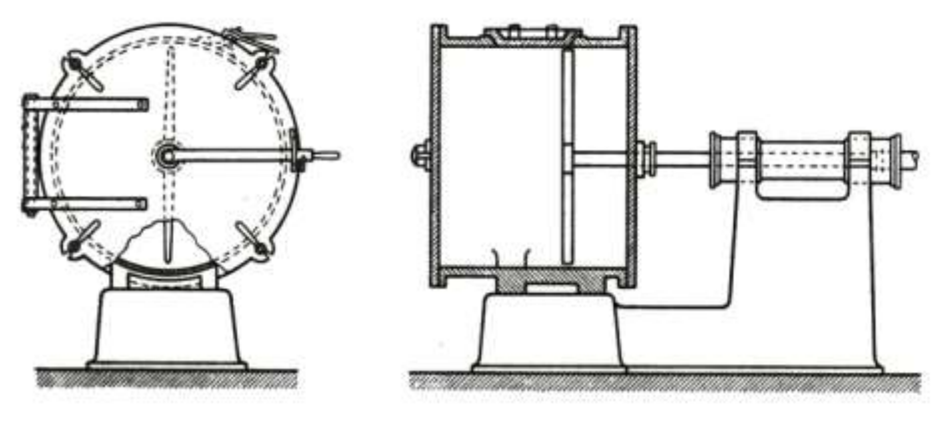
قد تكون عملية الإذابة غير كاملة وقد يقدم ضغطاً زائداً في داخل العجانة والذي قد يرفع الغطاء عندما لا يكون مغلقاً بشكل كامل (غير ملولباً) . وعندما تنتهي عملية العجن ، تُفك لوالب الغطاء ويُرفع بواسطة بكرة ، يُوضع المحراك في حالة حركة ليدور بالاتجاه المعاكس (باتجاه الأعلى في الوسط وباتجاه الأسفل عن الجدران) .



الشكل 210

ويميّل الحوض باتجاه الأعلى بواسطة آلية خاصة تدار يدوياً أو ميكانيكياً الشكل (210) وبحيث تسقط العجينة من داخل الحوض إلى داخل عبوتين موضوعتين مسبقاً في الأسفل ، ولمنع انسكاب العجينة تعطى العبوات بقادوس واقي مصنوع من النحاس الأصفر الصفحي أو الجلد . وعندما تمتلئ العبوة ، تدك العجينة بمدك من البرونز . يعطي الدك عجينة أكثر تناسقاً وتماسكاً ويزيل الهواء ، وهذا في مرحلة لاحقة يسهل من الانضغاط .

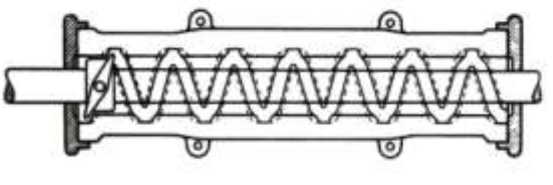
تغلق العبوات المشحونة بالعجينة بشكل محكم السد ، وعند التفريغ تؤخذ عينة من كل عجانة وذلك لترسل إلى المختبر وذلك من أجل تفحص وجود ثاني فينيل الأمين . إن قطرة من حمض الكبريت المركز على عينة من العجينة يعطي لوناً أزرقاً وذلك إن كان ثاني فينيل الأمين موجوداً . وإن كان الاختبار سلبياً ، تعاد العجينة من أجل العجن ثانية مع إضافة الكمية اللازمة من ثاني فينيل الأمين .



الشكل 211

وفي فرنسا تستخدم العجانات من نموذج Chaudel - Page (الشكل 211) وتأخذ هذه العجانات شكل الاسطوانة الحديدية التي تدور قيها قضيب حديدي حول عمود أفقي (11) . يقدم القضيب حركة ناقلة زاويّة ، تدار بواسطة آلية موضحة

في الشكل 212 . يدور ترس اسطواني عدل (مسنن بموازاة المحور) في صندوق مزود بأسنان لولبية باتجاه اليمين وباتجاه اليسار ، يثبت الترس



الشكل 212

الاسطواني العدْل بعمود إدارة أفقي ، وهو يدور باتجاه الأمام في حزوز واحد من الأسنان اللولبية وبحركة ناقلة لعمود الإدارة باتجاه واحد (مثلاً باتجاه اليمين) وعندما يصل الترس الاسطواني العدْل إلى نهاية الصندوق ، تصبح حركة أخرى في هذا الاتجاه غير ممكنة ، عندما يتحرك ، يسقط في المسننات اللولبية، مضفياً (معطياً) بذلك حركة انتقالية لعمود الإدارة في الاتجاه المعاكس وبهذا فإنه ينتقل ويتحرك ، ويعجن ، ويخلط محتويات العجانة الاسطوانية من خلال طولها الكامل .

تشحن كمية 60 كغ من نترو السيليلوز المزال منه الماء والحاوي على الكحول في العجانة عبر فتحة في الجزء العلوي من الاسطوانة . ويفرغ عبر غطاء جانبي، تستغرق عملية العجن وقتاً طويلاً يساوي الوقت اللازم في العجانة من نموذج Wrener - Pflederer .

إن ميزة العجانة من نموذج Chaudel - Page هي أنها تشغل مكاناً وحيزاً أقل مما تشغله العجانة من نموذج Wrener Pflederer ، والأماكن التي تتسع لستة عجانات من نموذج Chaudel - Page يمكن أن تتسع لثلاثة نماذج من العجانة Wrener - Pflederer .

إن الأمان والسلامة في تشغيل العجانة يكون عالياً بشكل عام . وتعتبر مرحلة الإنتاج واحدة من أكثر الطرق الآمنة في أثناء تصنيع مسحوق نترو السيليلوز ، حيث أصبح من المعروف كيف يمكن تجنب الخطر الذي تخلقه كهربة المذيب

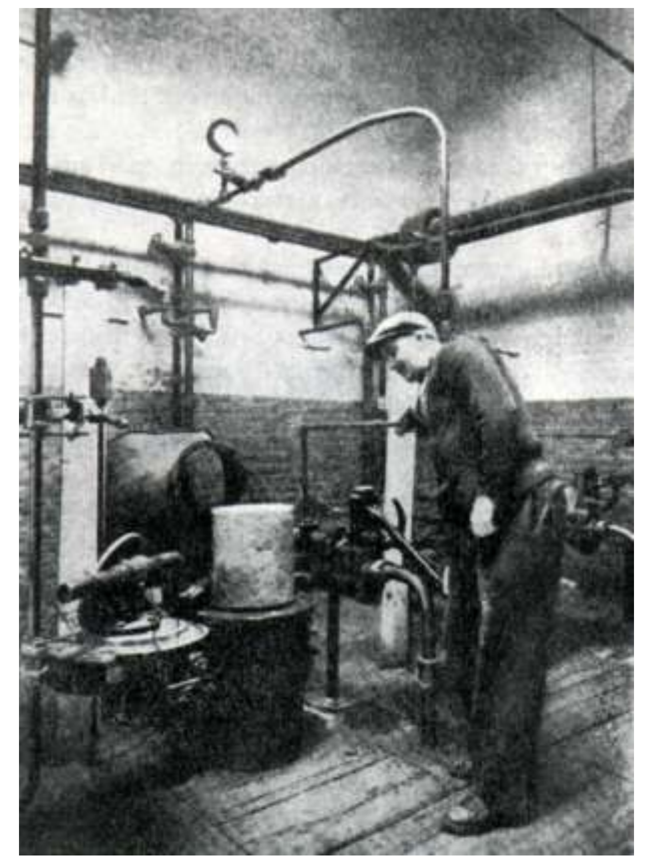
وخاصة الإيثر ، وقد لوحظ أن العديد من الانفجارات وحالات اشتعال الإيثر قد تسبب بها تفريغ الكهرباء الساكنة ، فمثلاً هناك حوادث تسبب بها اشتعال الإيثر وذلك عندما يفتح الصمام الذي يغذي العجانة بهذه المادة ومثل هذا الحوادث قد توقفت عندما تم تأريض العبوات والأنابيب الحاوية على المذيب بشكل حذر . كذلك يجب تأريض العجانة أما المعدات والمستلزمات التي تديرها ونعني بها المحركات ، مسننات الانتقال ... الخ ، فإنها توضع في غرفة منفصلة . إن لحظة التفريغ تكون خطرة بشكل خاص وذلك لأن كميات كبيرة بخار الإيثر تمتزج مع الهواء لتشكل مزيجاً انفجارياً . وعند هذه اللحظة أي ارتطام للمعدن مع المعدن والذي يقدم شرارة يكون خطراً ((مثلاً السماح للغطاء الثقيل أن يصطدم مع إطار (طوق) العجانة في مجموعة)) .

إن العجينة الحاوية على كمية ملحوظة من المذيب تكون غير ملتهبة وعلى الأغلب غير انفجارية . ويحترق فقط المذيب بسهولة وفقط عندما يكون هناك زيادة من الهواء . وفي الواقع ، فإن المذيب تتم Phlegmatizes بقوة وتنخفض بشكل ملحوظ القدرة الانفجارية لنترو السيليلوز .

في بعض البلدان مثل (الولايات المتحدة الأمريكية ، يُعرّض عجينة الإيثر – الكحول – نترو السيليلوز لمعالجة إضافية براد بها تحسين تجانسه وتماسكه . ويتألف هذا من " التثبيت ، الحصر" الذي يشتمل على ضغط الكتلة لعدة دقائق عند ضغط 200 كغ / سم^2 (3000 ليبرة / إنش مربع) .

والكتلة المشكلة تنتقل إلى مكبس آخر من نموذج مشابه لنموذج الإخراج والانبثاق الشكل (213) وهنا ترغم العجينة على الدخول عبر سلسلة من الغرابيل والصفائح (الألواح) المثقبة ، ويشار إلى هذا بالضغط macaroni وذلك بسبب شكل الخيوط (المسننات المنبثقة) .

إن العجينة macaronied الممزقة (المشّظاة) تقدم إلى داخل مكبس الانبثاق وذلك كما سوف نرى في الفقرة اللاحقة .



الشكل 213

تشكيل العجينة :

عادة تتم ضغط العجينة حسب الشكل المرغوب وذلك بواسطة ثقبها من ضاغط هيدروليكي . وسابقاً كان يتم دلفنة العجنة إلى صفائح وذلك بإمرارها بين اسطوانتي دلفنة ، وتجفف مسبقاً وتقطع إلى قشور أو خطوط وشرائط .

يلجأ لهذه الطريقة من أجل تصنيع بعض النماذج من مسحوق نترو السيليلوز أي المساحيق الدقيقة جداً ذات المعدل الاحتراقي العالي جداً (معامل الحيوية والنشاط) والمستخدمة من أجل المساحيق الخاصة بالأغراض الرياضية ، بالمسدسات ومساحيق الخُلبية ، إن الدلفنة هي العملية المرغوبة من أجل الحصول

على قشور ذات ثخانة نسيجية منخفضة جداً وذلك لأنه من الصعب الحصول على شرائط وخطوط ذات ثخانة دون 0.40 ملم بواسطة الضغط ويكون هناك الكثير من المادة المتخلفة بسبب انسداد حزوز والشقوق الصغيرة الضيقة لقالب الصوغ وثني وتمزيق الخطوط والشرائط المنبثقة .

تظهر الدلافين في الشكل (260) . ومن أجل الدلفنة ، يجب أن تحتوي العجينة على كمية صغيرة نسبياً من المذيب (ويجب أن تكون جافة) وإلا فإنها سوف تلتصق بسطح الدلافين ومن ثم يكون من الصعب إزالته . وكمعدل ، يجب أن تحتوي العجينة المطلوب دلفنتها على كمية أقل من المذيب (حوالي 50 %) من المذيب المعرّض للضغط ، والدلافين المخصصة من أجل تصنيع مسحوق نترو الجليسرين يجب أن تستخدم بشكل واسع ولكن يجب ألا تسخن .

إن استخدام المكابس الهيدروليكية يجعل من الممكن ليس فقط صياغة وتشكيل المساحيق إلى قشور أو خطوط بل كذلك إلى أنابيب أو شرائط (حبال) أو حتى إلى قطاعات جانبية أكثر تعقيداً .

إن عملية الضغط (الكبس) تتألف من ملئ الاسطوانة بحيث يستحصل على أعلى كثافة ممكنة ، يجبر كباس المكبس الكتلة على المرور بداية من خلال الغربال الذي يزيل الشوائب الميكانيكية وبعد ذلك عبر قالب الصوغ معطياً إياها بذلك الشكل المطلوب والمرغوب ، ومن الهام جداً إزالة وإبعاد كل الشوائب عن العجنة وإلا فإنها قد تتداخل مع الانضغاط وقد تفسد شكل المنتج ، وبذلك تخلق مشاكلاً قد تقلل بشكل واضح من كفاية وفعالية العملية وتزيد بذلك من كلفة التشغيل والعملية . وإن تم ضغط العجينة بشكل " macaroni " . فإنها ترشح ويُجانس وبذلك يسهل انبثاق وخروج المادة إلى الشكل الأدق والمطلوب .

ترغم الخطوط ، الأنابيب ، الحبال المنبثقة على الخروج من قالب الصوغ بشكل مباشر إلى ناقل كتاني أو أي شكل وعائي والتي تمرر إلى غرفة التجفيف. إن قالب صوغ المكبس هو المكون البنيوي الأساسي للمجموعة وذلك لأنه بفرض

ويضفي شكلاً محدداً على العجينة ، وإن تطلب الأمر تشكيل المسحوق على شكل قشور أو حبال ، فإنه يستخدم قالب صوغ ذو فوهة (فتحة) على شكل ثقب أو عدة شقوق صغيرة ضيقة . فمثلاً ، تم بثق وإخراج مسحوق البندقية الألماني على شكل جبال بعرض 2 ملم وبثخانة 0.45 – 0.55 ملم .

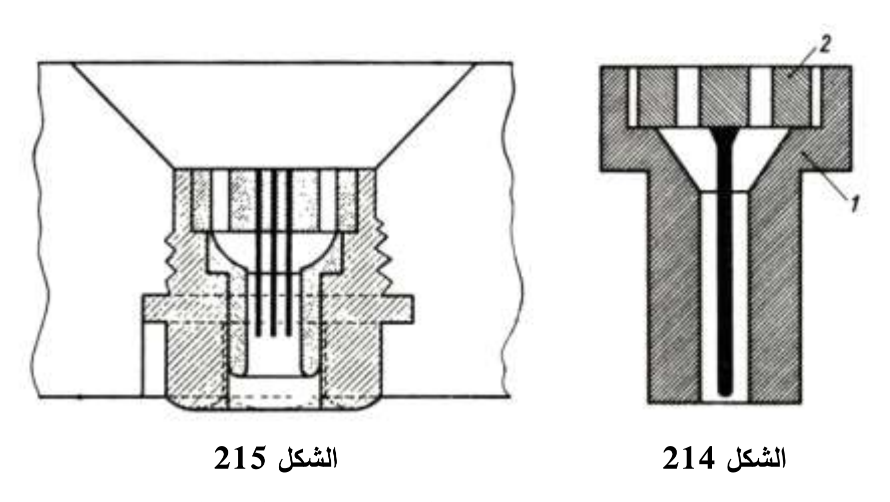
إن ثخانة الشريط (الحبل) تم تعديلها بواسطة التبدل والتغير في قالب الصوغ وذلك بالاعتماد على زمن احتراق المسحوق . وعند تغيير وتبديل كمية نترو السيليلوز المستخدمة من أجل تصنيع المسحوق ، قد تشير وتدل العجنة الاختبارية على أنها أكثر أو أقل حيوية ونشاطاً من المسحوق المعياري (أو المقياسي) ، فمثلاً الثخانة 0.50 ملم ، يعطي قالب الصوغ حبالاً وشرائطاً أرفع كأن تستخدم مثلاً شرائطاً بثخانة 0.45 – 0.47 ملم . وإن كانت العجنة الاختبارية من جهة أخرى ، ذات معامل حيوية عالي جداً فإن قالب الصوغ يجب استبداله بقالب آخر والذي يعطي حبالاً وشرائط أثخن مثل 0.53 – 0.55 ملم . إن تأثير الثخانة النسيجية على المميزات الباليستية لمسحوق الدفع موضحة بواسطة إيراد المثال التالي عن مسحوق الخطوط والشرائط المستخدمة من أجل مدافع الميدان 105 – 120 ملم تبلغ كامل ذوبانية المسحوق 35 % .

ثخانة النسيج	السرعة الفوهية المستحصل عليها	الضغط *P*
2.7 ملم	733.5 م / ثا	2563 كغ / سم^2
2.8 ملم	724.2 م / ثا	2323 كغ / سم^2
2.9 ملم	719.0 م / ثا	2282 كغ / سم^2

ومع المساحيق الأدق (الأرفع) يكون تأثير التبدل والتغير في ثخانة النسيج عظيماً . مثلاً من أجل المسحوق المستخدم من أجل مدافع الميدان 75 ملم .

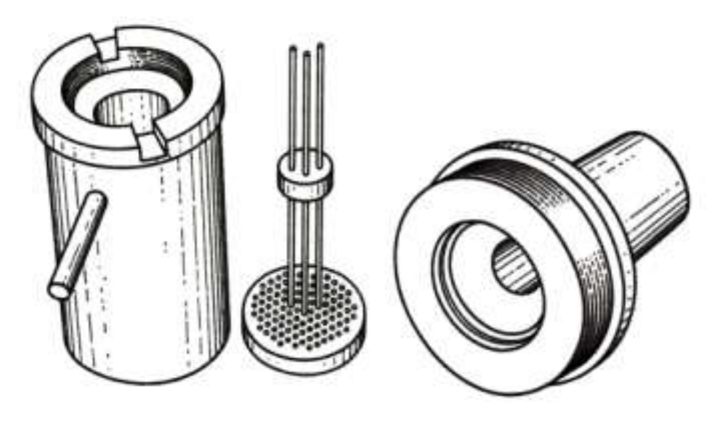
ثخانة النسيج	*Vo*	*P* .
1.2 ملم	547.5 م / ثا	3015 كغ / سم^2
1.3 ملم	538 م / ثا	2587 كغ / سم^2

إن الثخانة النسيجية النهائية للقشور والمساحيق الأنبوبية بعد إزالة المذيب تصل إلى 65 % من ثخانة النسيج للحبل (الشريط) وذلك في لحظة الانبثاق . إن حدود مدى التقلص والانكماش يعتمد على عوامل كثيرة مثل : كامل الذوبانية ، لزوجة نترو السيليلوز ، كمية المذيب وتركيب العجينة في لحظة الخروج والانبثاق .



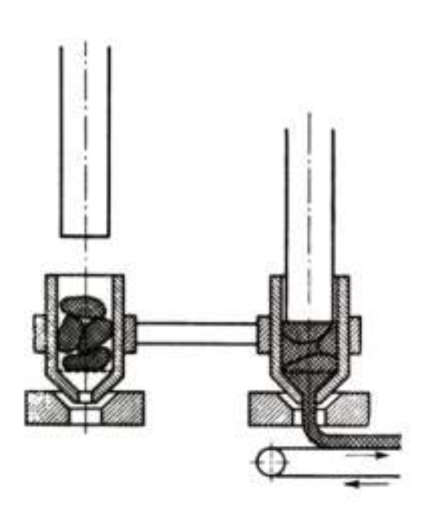
الشكل 215 **الشكل 214**

إن الذوبانية الكبيرة والمحتوى العالي للمذيب يؤدي إلى تقلص كبير في الحبل أو الشريط . كما أن قالب الصوغ الذي ينبثق منه المسحوق الأنابيبي موضح في الشكل 214 (وذلك حسب رأي Yogorov) وهو يتألف من قسمين (1) و(2) المتداخلين ببعضهما البعض . تعطي القناة السفلى من القسم (1) من قالب الصوغ القطر الخارجي من الأنبوب بينما الجزء (2) من قالب الصوغ يحتوي على سلك فولاذي مثبت مركزياً (في المنتصف) والذي تحدد ثخانته القطر الداخلي من الأنبوب المثقب بشكل مفرد . كما أن قوالب الصوغ المتعددة الثقوب تكون ذات تصميم مشابه ومماثل (الشكل 215 و 216) حسب رأي Yogorov .



الشكل 216

عادة يتم تشغيل المكابس بواسطة اسطوانات تعمل بالتناوب وعندما تنبثق العجينة من واحدة منهما فإن الأخرى تشحن بالمادة من العجانات والعكس بالعكس (الشكل 217) .



الشكل 217

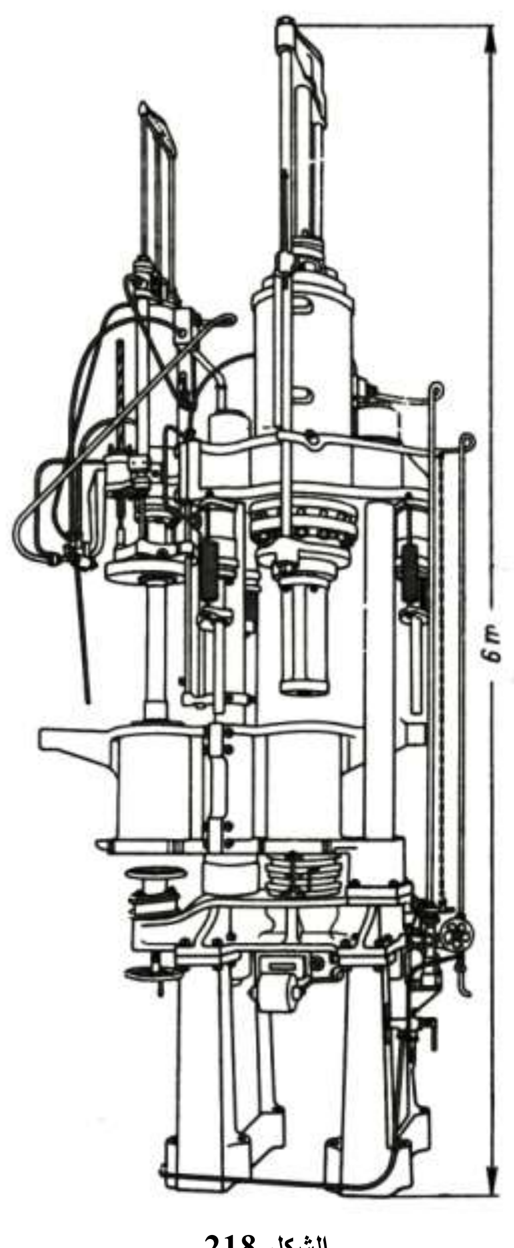
تعبأ العجينة على دفعات باستخدام مجرفة نحاسية ، مع كباس الدك الذي يعمل تحت ضغط حوالي 50 كغ / سم^2 . قد تتسع الاسطوانة لـ 15 – 25 كغ من العجينة (والمحسوبة على أساس نترو السيليلوز الجاف) وذلك بالاعتماد على أبعاد المكبس . وعندما تحمّل الاسطوانة ، يُوضع قرص مجفف من العجينة

وقرص جلدي فوق الشحنة وذلك كسدادة وختم لمنع تسرب الكتلة عبر الفتحة أو الفجوة بالقرب من كباس الانضغاط ، وعندما تملأ الاسطوانة ، فإنها تتحول إلى الزاوية 180° لشغل الموقع الذي يُخرج عنده الكباس والذي يعمل تحت الضغط 75 – 25 كغ / سم^2 الكتلة عبر قالب الصوغ .

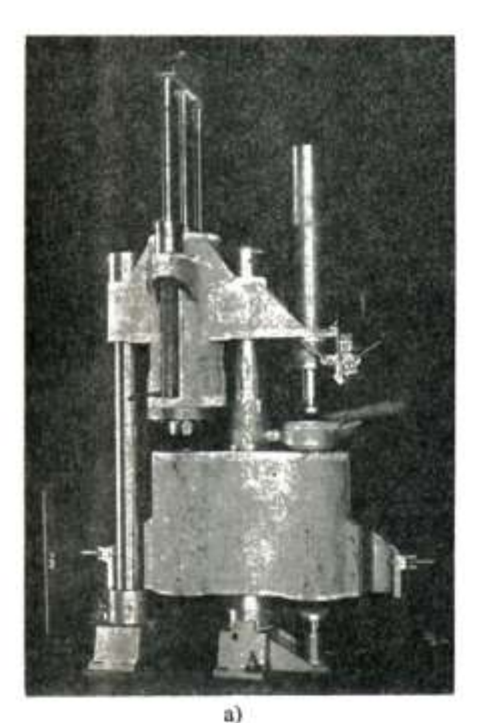
وهناك أنواع من المكابس يُركب فيها اسطوانة بقالب صوغ وتملأ مجموعة من المرشحات بالعجينة وتنقلب (تحول) إلى الدرجة 180° . وفي أنواع أخرى من المكابس ، مثلاً تلك المكابس من نموذج Champigneul يتشكل قعر الاسطوانة عندما تملأ بواسطة مدك بواسطة كباس منفصل إلا أنه عندما تشغل الاسطوانة الموقع الخاص من أجل الضغط يتشكل الجزء (القسم) السفلي من مجموعة من المرشحات مع قالب الصوغ . وعند تحول الاسطوانة من التحميل إلى موقع الانضغاط والكبس فإن الاسطوانة هي التي تتحرك فقط ، بينما يبقى القسم السفلي في موقعه ومكانه ، وهناك شكلاً عاماً للمكبس من نموذج Champigneul والمستخدم في فرنسا ومكبس Wrener Pflederer المستخدم في ألمانيا وهو موضح في الأشكال 218 و 219 ، أما الشكل 220 فإنه يوضح المكبس الهيدروليكي المستخدم في السويد . وهناك كباس بثق أفقي يستخدم في الولايات المتحدة الأمريكية وهو موضح في الشكل 221 .

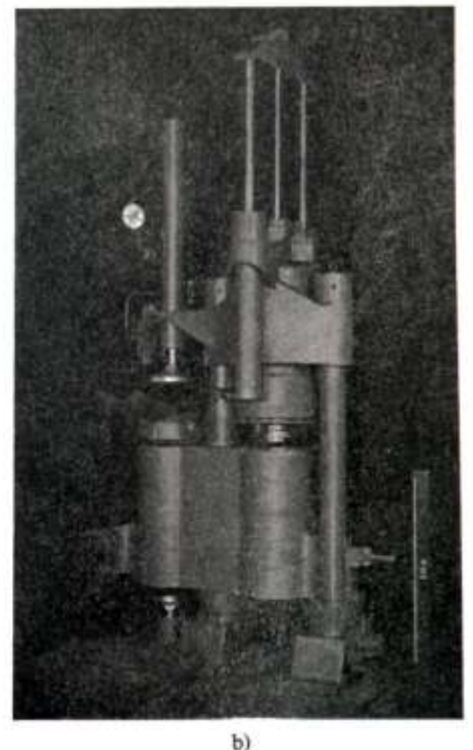
إن مردود الكباس يعتمد ليس فقط على تصميمه وعلى الضغط المطبق وعلى أبعاد الحبل المنبثق أو الأنبوب بل كذلك على لدانة العجينة . إن تأثير أبعاد الحبل أو الأنبوب على مردود المكبس موضح بواسطة الأمثلة التالية : ففي مكبس من نموذج Champigneul وعند ضغط وكبس شريط بثخانة 0.70 ملم من أجل مسحوق البندقية (تبلغ كامل الذوبانية 30 % وكمية المذيب 120 %) يبلغ المردود 90 كغ / ساعة . وعند كبس حبل بثخانة 2.8 ملم (كامل الذوبانية 40 % ، كمية المذيب 125 %) يبلغ المردود 175 كغ / ساعة (والمحسوب كنترو

سيليلوز جاف) . ونفس كتلة المسحوق ، عندما تكبس إلى حبال وشرائط بثخانة 5.0 ملم فإنها تعطي مردوداً بوزن 200 كغ / ساعة .



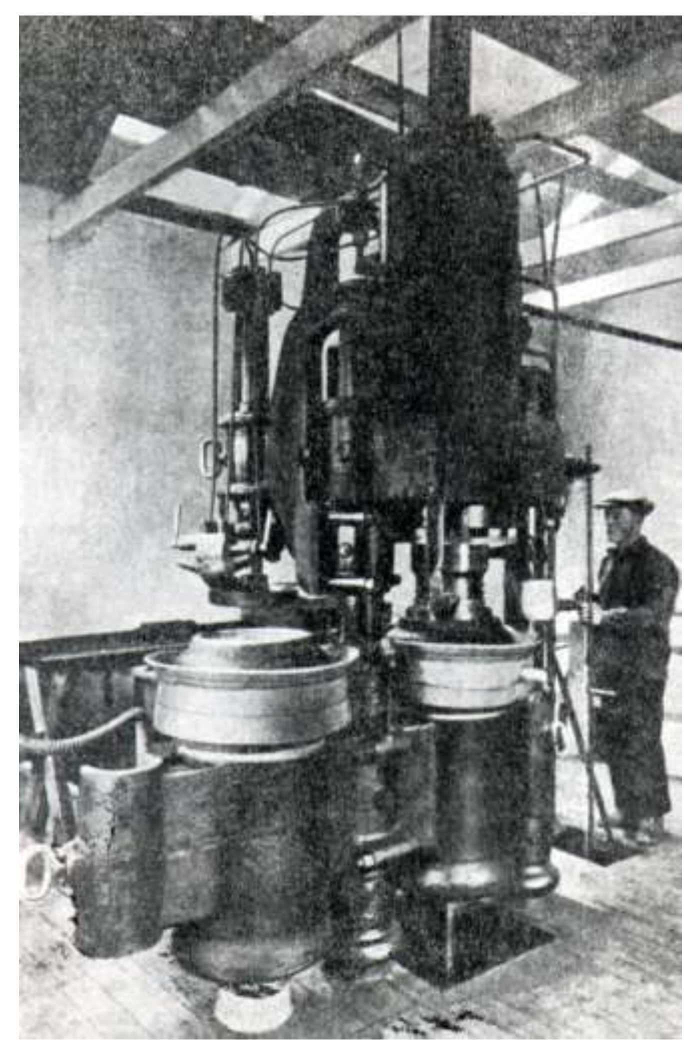
الشكل 218


a)


b)

الشكل 219

إن عملية الكبس بشكل خاص لا تكون خطرة ويتم ضمان الأمن والسلامة إلى حد كبير بواسطة الحذر في دك العجينة في الاسطوانة ، بحيث لا يترك فراغاً خالياً مملوء بالهواء . وإن لم يحدث هذا ، يتشكل مزيج انفجاري من بخار المذيب في الهواء في هذه الفراغات وقد يحدث انضغاط عنيف (أديباتي) لمثل هذه الخلطات الغازية تحت ضغط الكباس ، مؤدياً بذلك لرفع درجة الحرارة فوق درجة حرارة البدء . ويمكن أن يؤدي هذا إلى انفجار ، وكما أوضحنا سابقاً فإن نترو السيليلوز الحاوي على المذيب ينفجر بصعوبة ولذا ليس هناك خطر من أن انفجار مزيج الهواء – البخار قد يؤدي إلى انفجار كامل كتلة نترو السيليلوز . إلا أن هذا يعني أنه قد يكون هناك انفجار مزيج من الهواء مع الإيثر والكحول الموجود في غرفة الكبس ، وهذا سوف يكون له نتائج كارثية .

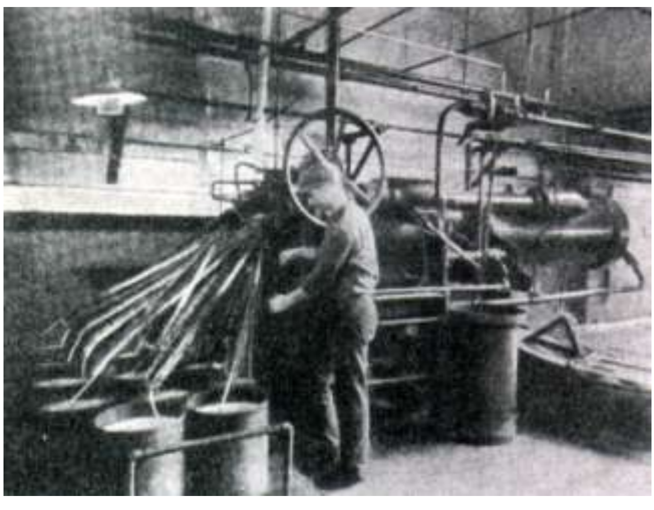


الشكل 220

ا

التجفيف المسبق :

بعد أن تتشكل العجينة ، تعرض للتجفيف المسبق الذي يقلل من محتوى المذيب إلى 20 – 30 % . والكتلة المجففة تصبح مقاومة بشكل ميكانيكي ولذلك فإنها قد تتكسر بدون أن تتشوه وتفسد ، وبسبب وجود المذيب المتبقي تحتجز الكتلة كذلك على لدانة ومرونة معينة وبذلك تمنع حدوث الغبار والتهشم خلال القطع والتكسير . يجب ضبط التجفيف المسبق في درجات حرارة منخفضة قدر الإمكان أي ضمن المدى والمجال 15 – 25 °م . وقد تسبب درجات حرارة التجفيف العالية بالمسحوق أن يتضخم أو يتصدع ، وذلك بسبب التبخر المكثف للمذيب . لذا مما ينصح به وخاصة في البداية أن تبقى درجة الحرارة منخفضة ولكن ليس درجة الحرارة المنخفضة جداً وفي الحالة الأخيرة ، يتكاثف بخار الماء على المسحوق ، مؤدياً بذلك إلى ترسيب جزئي لنترو السيللوز من المحلول الغرواني . ويؤدي هذا إلى ظهور بقع براقة ولامعة على سطح المسحوق ، وبما أن حرارة التبخر للمذيب تكون عالية جداً ، فإن درجة حرارة الهواء الداخل إلى غرفة التجفيف يكون أعلى من حرارة التجفيف .



الشكل 221

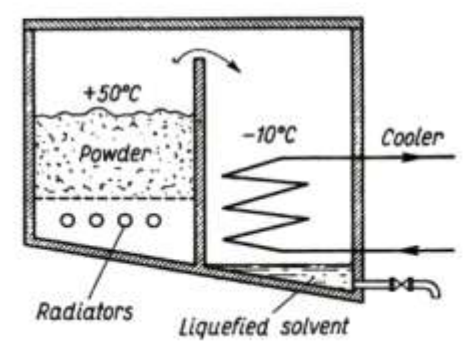
يتغير تركيب المذيب المتبقي تدريجياً . ويكون الإيثر طياراً فإنه يتبخر بسرعة كبيرة ، بحيث يصبح المذيب المتخلف غنياً بالكحول . وتبقى كمية صغيرة من الإيثر في الكحول ، إلا أنهما لا تزال بواسطة التجفيف البسيط .

وبما أن معدل التطاير ينخفض لذا فإن الإيثر يزال ويُبعد ، ويجب أن ترتفع درجة الحرارة بشكل تدريجي خلال التجفيف ، والعامل الهام الذي يؤثر على أبعاد المسحوق المجفف مسبقاً ، هو لزوجة محلول نترو السيللوز . وكلما كانت لزوجة نترو السيللوز ، وكلما كانت لزوجة نترو السيللوز منخفضة ، كلما كان التقلص والانكماش عظيماً في هلام نترو السيللوز عند التجفيف . وهذا يقدم قشوراً أو أنابيباً ذات حجم أصغر بشكل ملحوظ من حجم الأنابيب الناتجة عن نترو السيللوز ذو اللزوجة العالية .

إن استرداد المذيب يعتبر عاملاً هاماً بشكل مفرط من وجهة نظر اقتصادية ، حيث تسترد المذيبات بواسطة عدة طرق وهي موجودة في فصل منفصل في كما سنذكر لاحقا . ومنذ أن تنبثق الأنابيب والحبال ، حتى تشحن في داخل المجففات ، تنقضي فترة محددة من الزمن وذلك بالاعتماد على نمط ونموذج المعمل ، طريقة التشغيل .

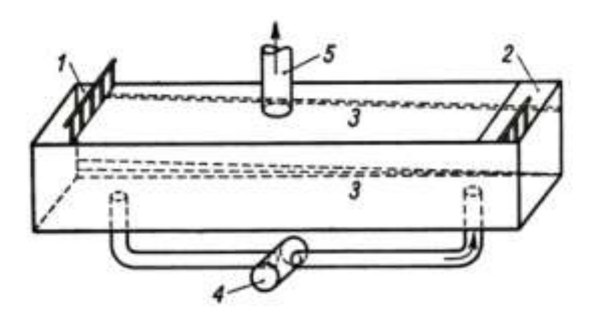
إن كمية المذيب المنفلت إلى الهواء يعتمد على هذه الفترة الزمنية وعلى الفصل وعلى درجة الهواء ... الخ . تتراوح خسارة المذيب من 10 – 25 % ويُحسب المذيب المقدم إلى كتلة المسحوق في العجانات .

وأصلاً ، يتم ضبط التجفيف المسبق في مجففات عادية ذات شكل الخزانة مزودة بحوامل ورفوف ، حيث تلتقي الحبال والأنابيب المعدة من أجل التجفيف فوق الرفوف والحوامل ، وهذا النمط من المجففات يكون غير ملائماً من أجل استرداد المذيبات وذلك لأن السطح الكبير نسبياً للباب يسمح بخسارة ملحوظة للمذيب عند التحميل والشحن وعند التفريغ .



الشكل 222

إن المجفف الذي يكون على شكل خزانة والمستخدم في الولايات المتحدة الأمريكية موضح في الشكل 222 . وهنا يوضح المسحوق في المجفف ويقطع وذلك لأن طريقة التصنيع تتطلب أن يتكسر ويتقطع أنابيب المسحوق الأثخن مباشرة بعد الكبس (الضغط) (قبل التجفيف المسبق) . وفي بعض المجففات ذات التصميم الحديث والمستخدمة في فرنسا تكون السطوح في فتحات الشحن والتفريغ صغيرة جداً بالمقارنة مع سعة وقدرة المجفف . الشكل 223 .



الشكل 223

وهناك قضيب مائل بشكل طفيف في داخل الخزانة ، والذي تتحرك عليه الرفوف على شكل قضبان (أذرع) مزودة بدلافين . تعلق حبال ، أنابيب أو شرائط المسحوق على الرفوف . يدخل الهواء النقي أو الهواء ذو المحتوى المنخفض من المذيب (وذلك بالاعتماد على طريقة الاسترداد) من الأسفل ويصبح مشبعاً بالمذيب وينفلت من الأعلى . ومن الهام جداً أن يجفف المسحوق بشكل متناسق ومتجانس قدر الإمكان . إن المجففات من هذا النمط والتصميم

يجب ألا تكون طويلة بحيث تمنع تماسك وتناسق التجفيف . إن أفضل طول يبلغ 5سم تقريباً .

استرداد المذيب :

إن المذيب ينفلت من مسحوق نترو السيللوز عند مراحل عديدة من مراحل تصنيعه ، تتطاير الكمية الأكبر خلال التجفيف المسبق للحبال والشرائط الحديثة أو الأنابيب في المجففات التي تكون على شكل خزانة وخاصة المبنية والمنشاة لهذا الغرض ، وقد استخدمت المنشآت من أجل استرداد هذا المذيب لفترة طويلة في المصانع . وفي مرحة أخرى من مراحل تصنيع المسحوق ، ينفلت المذيب إلى الجو . إن خسارة المذيب في مراحل متعددة من التصنيع ، لكل واحدة منها يستخدم 100 كغ من نترو السيللوز وذلك بالاعتماد على الاكتشافات الفرنسية من الحرب العالمية الأولى موجودة في الجدول أدناه .

كما أن خسارة الكحول والإيثر تحسب كخسارة للكحول (1 كغ من الإيثر المكافئ لـ 1 كغ من الكحول) .

TABLE 178

LOSSES OF ALCOHOL AND ETHER IN THE MANUFACTURE OF NITROCELLULOSE POWDER

No.	Stage of manufacture	Losses of alcohol kg
1	Dehydration	1
2	Kneading	5
3	Loading of presses	5
4	Pressing (for strips 1.8 mm thick on the average)	22
5	Loading and unloading of predriers	9
6	Cutting	7
7	Screening	10.8
8	Soaking	7
9	Refining of alcohol from dehydration	1
10	Refining of alcohol and ether recovered on predrying	7
11	Storing of alcohol and ether	1.2
	Total	76.0 kg

وهذا الملخص يعطي كميات المذيب الذي ينفلت إلى جو المصنع في مراحل متعددة من مراحل تصنيعه ويسترد هذا المذيب جزئياً بواسطة تركيب منشأة إضافية والتي سوف تدرس لاحقاً . وهناك طريقتين من أجل استرداد المذيب :

(1) الطرق التي تعتمد على تكثيف أبخرة المذيب بواسطة التبريد (أو الانضغاط) .

(2) الطرق التي تعتمد على إمتزاز أو امتصاص المذيب .

وطرق التكثيف تكون ناجحة فقط عندما يكون هناك تركيز عالي لأبخرة المذيب في الهواء . وعملياً لا يكون تركيز المذيب في الهواء عالياً بشكل كافي بحيث تكون كفاءة وفعالية التركيب أو المنشاة منخفضاً نسبياً وعندما تخفف أبخرة المذيب بشكل ملحوظ في الهواء ، فإنه لا يمكن عندها تطبيق واستخدام المذيب ويجب استردادها بواسطة الامتصاص .

إن المنشآت المعدة من أجل استرداد المذيب تتألف عادة من أقسام رئيسية وأقسام ثانوية ، تحتوي المنشاة الأساسية على معدات مخصصة من أجل استرداد المذيب الذي يتألف من المسحوق عند التجفيف المسبق . بينما تسترد المنشأة الثانوية المذيب من أقسام ووحدات الإنتاج المختلفة . يركب مجرى (قناة) استرداد المذيب في غرف حاوية على تركيز مذيب عالي . وهذا يحسن من شروط التشغيل وذلك بواسطة إزالة وإبعاد أبخرة الكحول – الإيثر من الجو .

قد تستخدم المنشاة الأساسية من أجل استرداد المذيب إما بواسطة التكثيف أو بواسطة الامتصاص كما أن المنشاة الثانوية عادة ما تتعامل مع أبخرة مذيب مختلفة بشكل ملحوظ بحيث يستحصل على أفضل النتائج بواسطة الامتصاص ، قد تنطبق كذلك طرق التكثيف والامتصاص على استرداد المذيب المبعد عن المسحوق عند التجفيف وتحت ضغط مخفض انظر لاحقاً .

إن استرداد المذيب من الماء بعد نقع المسحوق من الأبخرة المنبثقة عند الفتح هي مسالة منفصلة وسوف تعالج بالتفصيل في فقرة لاحقة .

TABLE 179

RECOVERY AND CONSUMPTION OF SOLVENT PER 100 kg OF POWDER READY FOR USE

No.		Solvent (kg)	
		Used	Recovered
	Ether	92–116	–
1	Recovered in installations for predrying	–	44–63
2	Recovered after the soaking of powder	–	–
3	Recovered with cresol or activated coal	–	1–9
4	Consumption	39–56	
	Alcohol	97–148	–
1	Dehydration	–	26–75
2	Recovered in installations for predrying	–	29–35
3	Recovered after the soaking of powder	–	15
4	Recovered with cresol or activated coal	–	1–3
5	Consumption	18–40	

وبإتباع طرق حديثة لاسترداد المذيب ، ينخفض استهلاك الكحول والإيثر في مراحل تصنيع المسحوق بشكل ملحوظ . و يبين الجدول 179 ملخصاً للأرقام التي تعتمد على البيانات الإحصائية المأخوذة من العديد من المصانع الفرنسية خلال الحرب العالمية الأولى .

إن استهلاك الكحول (1كغ من الإيثر المساوي لـ 1.4 كغ من الكحول) من أجل إنتاج 100 كغ من المسحوق يبلغ 72 – 117 كغ .

وفي أثناء اختيار طريقة معينة لاسترداد المذيب يكون العامل الأمني والسلامة هي العامل الأساسي الذي يجب أخذه بعين الاعتبار ، وبينما تكون الآلة في حالة عمل وشغل ، فإن الخطر الكبير يترافق مع وجود مزيج من الهواء وأبخرة الكحول – الإيثر التي تجري عبر خطوط الأنابيب وتظهر في عدد من أجزاء المعمل . وبما أن التراكيز المعتدلة للمذيب في الهواء أي عندما يكون ما بين 4 – 9 % هي التراكيز الخطرة ، فإنه يمكن التقليل من الخطر إما بواسطة التراكيز العالية جداً (فوق 9 %) أو بواسطة التراكيز المنخفضة (تحت 4 %) وترد فقط تراكيز عالية جداً في المنشاة الأساسية .

ويبقى هناك دوماً خطر يتمثل في أنه مع التجفيف المسبق للمسحوق ولتكثيف المذيب ، قد ينخفض تركيز أبخرة المذيب إلى الحد الذي يصبح عنده المزيج الغازي خطراً .

يصبح المزيج من أبخرة المذيب مخففاً إلى حد الخطر وذلك بسبب التسرب ، ولهذه الأسباب فإن المنشآت التي تتطلب تراكيز عالية يجب أن تعتبر خطرة نسبياً، أما المنشآت التي تشتغل بالاعتماد على التراكيز المنخفضة أبخرة المذيب أي التي تكون دون الحد الأدنى وبشكل ملحوظ للتراكيز المنخفضة (أي في المنشآت المخصصة من أجل استرداد المذيب بواسطة الامتصاص) فإنها تسمح بهامش أكبر للأمن والسلامة . أما المنشآت المخصصة من أجل الاسترداد الإضافي للمذيب فهي خطراً إضافياً في مصنع المساحيق وذلك لأن الأبنية المنفصلة والتي تبعد على مسافة معينة ، تتصل مع بعضها البعض بواسطة خط أنابيب يجري خلاله مزيج من الهواء وأبخرة الكحول والإيثر .

وهذا يتنافى مع القاعدية الأساسية التي تقول أن كل الأبنية في مصنع المساحيق يجب أن تكون منفصلة عن بعضها البعض وبمسافة أمان معينة ، كما أن هناك العديد من المعدات والوسائل من أجل تحطيم اللهب الذي يتحرك على طول الأنابيب، إلا أن فعاليتها تكون محدودة فمثلاُ : يُستخدم عندما يحدث انفجارات ضعيفة في المزيج الغازي فقط (إن تصميم هذه الخنادق التي تحول دون الحريق موضح لاحقاً) وهناك أمثلة عديدة ومعروفة عن تخرب ودمار كل المصانع وذلك ببساطة بسبب حقيقة أن الأبنية المنفصلة كانت متصلة مع شبكة خطوط أنابيب استرداد المذيب .

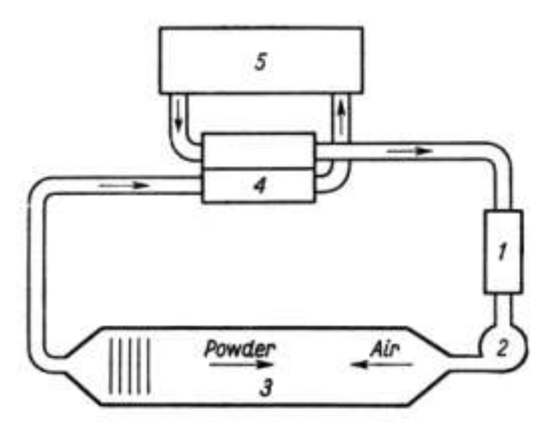
مثال ذلك الانفجار الهائل الذي حدث في Hasloch في ألمانيا في 1926 .

والطريقة التي تضمن الأمان والسلامة في نظام الاسترداد تعتمد على الإحلال الجزئي أو الكلي للهواء ضمن خطوط الأنابيب بواسطة غاز حاوي على الأوكسجين والذي لا يشكل خلطات انفجارية مع الإيثر – الكحول ، فمثلاً :

بواسطة النتروجين أو ثاني أكسيد الكربون من غازات العادم . وقد ثبت أن هذه الطريقة تكون غالية جداً .

استرداد المذيب بواسطة تكاثف الأبخرة :

هذه الطريقة هي أقدم الطرق التي استخدمت سابقاً بشكل واسع في العديد من البلاد (فرنسا والولايات المتحدة الأمريكية) . إن معدات ووسائل الاسترداد المستخدمة في فرنسا (الشكل 224) تعمل بالطريقة التالية : حيث ترغم المروحة (2) الهواء على الدخول والمسخن في مسخن (1) إلى حجرة التجفيف المسبق (3) يشبع الهواء في المقصورة بالمذيب إلى حد يقارب 700 غ / م^3 (وبتحويله إلى نسب مئوية حجمية فإنه يصل إلى حوالي 30 % من أجل الكحول , وإلى 20 % من أجل الإيثر) . ومن هناك يمر عبر مبادل حراري (4) إلى داخل حجرة تبريد (5) حيث يحتفظ بدرجة الحرارة −5°م . وهنا يتم تكثيف جزء من المذيب ويجري أسفلاً على طول قعر الحجرة المائل أو المنحدر إن الهواء الذي يغادر الحجرة يحتوي على حوالي 300 غ / سم^3 من المذيب . وبعد ذلك يمر عبر مبادل حراري يُسخن فيه إلى الدرجة 15 – 30 $^\circ$م وذلك بالاعتماد على الطريقة المستخدمة من أجل التجفيف المسبق ومن ثم يعاد إلى حجرة التجفيف المسبق ، وبهذا تنغلق حلقة الدوران وتصبح حلقة مغلقة .



الشكل 224

إن الاسترداد يتوقف عندما يهبط محتوى المذيب في الهواء في حجرة التجفيف المسبق إلى 10 % . في المنشأة المذكورة أعلاه ، تسترد كمية 80 – 85 كغ من المذيب السائل لكل 100 كغ على 110 – 115 % من المذيب وكذلك الأمر بعد التجفيف المسبق 15 – 25 % تمثل كمية السائل المسترد 80 – 90 % من المذيب الذي يضيع بواسطة المسحوق عند التجفيف المسبق . وهذا يفسر استخدام 60 – 70 % من المذيب المستخدم من أجل تصنيع المسحوق . وبما أن السائل المسترد يحتوي على حوالي 5 % من الماء ، فإن كميته تكون منخفضة إلى حد ما . إن التركيب النسيجي للسائل المسترد هو :

62 % الإيثر .

33 % الكحول .

5 % الماء .

يختلف تركيب السائل بالاعتماد على درجة الحرارة داخل المجفف (في البداية تكون 10 ° م وعند الانتهاء تبلغ 30 ° م) وعند درجة الحرارة العالية (مثل الدرجة 50 ° م) يكون محتوى الماء في السائل أقل من 3 % ، كذلك يتنوع تركيب السائل المسترد بمرور الزمن ، ففي البداية يكون السائل غنياً بالإيثر (60 – 70 %) وفقيراً نسبياً بالكحول (حوالي 30 %) وعند النهاية يسيطر الكحول (حوالي 70 %) ويهبط محتوى الإيثر إلى حوالي 25 % بينما يبقى محتوى الماء ثابتاً على الأغلب .

أما بالنسبة للأمان والسلامة لمنشأة الاسترداد فإنها بعيدة عن الكمال والتمام. فقد حدثت انفجارات في المجففات بواسطة ارتطام الأدوات الفولاذية وحتى النحاسية بالحديد وذلك بواسطة احتكاك شرائط المسحوق بالحواف الحديدية (المجففات أو بواسطة كهربة حبال وشرائط المسحوق) .

استرداد المذيب بواسطة الانضغاط الإيسوثرمي (متساوي درجة الحرارة في درجة حرارة ثابتة) :

لقد اقترح هذه الطريقة Claude وقد استخدمت في مجال استرداد الكحول الحاوي على الكافور والذي ينفلت خلال تصنيع Celluloid . وتشتمل هذه العملية على ضغط أبخرة الكحول والإيثر إلى 7 ضغط جوي وبهذا يؤدي إلى تكثيف الكحول وبعد ذلك يتم توسيعهم بسرعة .

يتكثف الإيثر بواسطة التبريد الكثيف . وقد كانت الوحدة اللازمة والمطلوبة غالية جداً وكان هناك خطر الانفجار عندما يضغط مزيج من الهواء مع الكحول والإيثر بسرعة كبيرة إلا أنه لم يستخدم بشكل واسع .

امتصاص المذيب بحمض الكبريت :

هذه واحدة من أقدم الطرق المستخدمة من أجل استرداد المذيب وقد استخدمت بداية من أجل استرداد الكحول والإيثر في تصنيع الحرير الصناعي بواسطة طريقة Chardon net القديمة وبعد ذلك استخدم بشكل واسع في تصنيع المسحوق في ألمانيا والنمسا وذلك قبل وأثناء الحرب العالمية الأولى .

إن الهواء الحاوي على الكحول والإيثر يدخل إلى الصهاريج المملوءة بحمض الكبريت ، تبرد الصهاريج من الخارج بواسطة الرش بواسطة الماء .

وفي مصنع المسحوق في Troisdorf بالقرب من كولون ، تم رش داخل الأبراج الرصاصية بحمض الكبريت وهذه الأبراج تستخدم من أجل امتصاص المذيب . أما الهواء الحاوي على الكحول والإيثر فإنه يدخل من الأسفل على شكل تيار مستمر إلى حمض الكبريت . تقطر المذيبات من حمض الكبريت بواسطة التسخين إلى الدرجة 120 °م وبعد ذلك يتحول الكحول بشكل جزئي إلى ايثر . وقد كان المردود منخفضاً حيث تم استرداد فقط 10 – 12 % من المذيب المستخدم من أجل تصنيع المسحوق . إن مساوئ هذه الطريقة متعددة ولذا لم تعد تستخدم هذه الطريقة بعد ذلك .

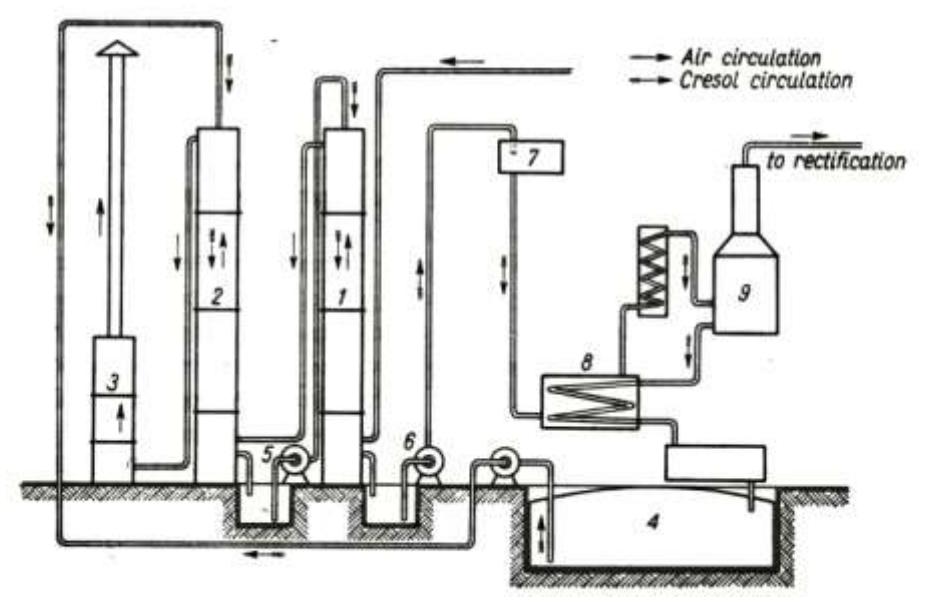
امتصاص المذيب بالسريسول Cresol:

اقترح Bregeat في فرنسا خلال الحرب العالمية الأولى باسترداد الكحول والإيثر بالسريسول وبعد القيام بعدة تجارب ناجحة في عام 1917 تم تركيب منشآت من أجل استرداد المذيب بهذه الطريقة في كل مصانع المساحيق في فرنسا . إن محتوى الآلات الخاصة بمجرى الهواء الحاوي على المذيب كانت مرتبة بطريقة تسمح لأن تكون في حالة عمل خلال تفريغ العجانات ، تحميل المكابس ، إنبثاق خيوط وحبال المسحوق في المكابس وفي مرحلة تحميل وتفريغ المجففات .

تعتمد هذه الطريقة على حقيقة أنه مع الكحول والإيثر يشكل السريسول مركب جزيئي والذي قد يتفكك بواسطة التسخين إلى الدرجة 130 – 135°م . يتم ضبط الامتصاص في الأبراج التي ترش السريسول ، يدخل الهواء وبخار المذيب إلى الأبراج من الأسفل ، وتملأ الأبراج بحلقات من السيراميك ويوضح الشكل 225 رسماً بيانياً للمنشاة (أو مجموعة الآلات والمعدات) يقدم الهواء مع المذيب من الأسفل إلى داخل البرج (1) ويرش السريسول الحاوي على الكحول والإيثر ، أما الهواء المتحرر جزئياً من المذيب فإنه يدخل البرج (2) ويرش بسريسول الحديث الذي يضخ من العبوة (4) . يفيد البرج (3) من أجل استرداد قطرات السريسول المسحوب بواسطة الهواء . يجري السريسول الحاوي على الكحول والإيثر من البرج (2) ويُضخ بواسطة مضخة (5) إلى داخل البرج (1) والذي منه وعبر المضخة (6) والعبوة (7) يمر إلى المبادل الحراري (8) والمعوّجة (9) والي يقطر فيها الكحول والإيثر .

وعندما يجري أسفلاً عبر المبادل الحراري (8) ويعاد إلى العبوة (4) . يعطي امتصاص المذيب باستخدام السريسول نتائج استرداد جيدة إلا أنه يستلزم الأمر كميات كبيرة من السريسول ، ويعتبر هذا الأمر عيباً و نقصاً .

إن استرداد الكحول والإيثر بواسطة طريقة Brègeat قد استخدمت في بريطانيا في Gretna خلال الحرب العالمية الأولى ، وفيما بعد أخذت بهذه الطريقة بلجيكا في Caulilles وألمانيا في Hasloch .



الشكل 225

امتصاص المذيب باستخدام الماء والمحاليل المائية :

على الرغم من قلة أهمية هذه الطريقة بالنسبة للكحول والإيثر ، فقد استخدمت من أجل استرداد الأسيتون في تصنيع الكورديت في بريطانيا وقد تم استرداد الأسيتون باستخدام محلول من سلفات الصوديوم الهيدروجينية .

امتزاز المذيب على جيل السيليكا :

لقد جرت محاولات عدة لاستخدام هذه المادة الامتزازية إلا أنها فشلت لأن السيليكا النشيطة والفعالة تمتز الرطوبة من الهواء بقوة أكبر من الكحول وبخار الإيثر .

امتزاز المذيب بالفحم النباتي أو الحيواني المنشّط :

إن هذه الطريقة هي أحدث الطرق لاسترداد المذيب وقد تم تقديمها بعد الحرب العالمية الأولى ومباشرة شدت الانتباه إليها بسبب المردود العالي والاستثنائي الذي

تم الحصول عليه والذي يصل إلى 98 % من المذيب الداخل إلى المصنع (الوحدة) . إن المصانع الأدنى التي تستخدم الفحم النباتي أو الحيواني المنشط ، قد استخدمت بشكل مكثف في مجال صناعة الزيت وذلك من أجل فصل الميثان عن الأجزاء الأثقل في الغاز الطبيعي .

وبداية كان الامتزاز بالكحول النباتي غير كافياً وفعالاً وذلك عندما يستخدم كمنشأة أساسية في مصانع مسحوق نترو السيللوز . ومع التركيز العالي للكحول والإيثر في الهواء يصبح الفحم النباتي أو الحيواني ساخناً جداً خلال الامتزاز ويؤدي هذا أحياناً إلى اشتعال النيران في جهاز الامتزاز ، إلا أن أمان وسلامة هذه العملية قد أُعتبر عالياً وذلك عندما تستخدم هذه الطريقة في المنشآت الثانوية وعند العمل بالخلطات المخففة من الكحول والإيثر في الهواء ، يكون هناك خطراً أقل لاشتعال النيران ويزداد المردود من المذيب المسترد كما أن تركيز المذيب الذي يكون أقل من 15 غ / سم^3 من الهواء (دون 1 %) قد أصبح شائعاً الآن .

إن هذه الطريقة قابلة للتطبيق من أجل كل المنشآت الأساسية والثانوية وبالنسبة للأولى ، يتم تجنب الحلقة المغلقة وذلك بتقديم كميات كبيرة من الهواء النقي إلى داخل المجففات كمادة تجفيف . إن أبسط وسيلة من أجل امتزاز الفحم النباتي أو الحيواني موضحة في الشكل 226 . حيث يقدم الهواء الحاوي على الكحول والإيثر من الأسفل عبر صمام (1) إلى داخل العبوة الأسطوانية (المادة الامتزازية) المملوءة بالفحم النباتي أو الحيواني المنشط . يمتز الكحول والإيثر على الفحم النباتي أو الحيواني وينفلت الهواء الخالي من المذيب عبر الصمام (2) إن حرارة الامتزاز ترفع درجة حرارة الفحم النباتي بـ 30 – 40 $^\circ$م فوق درجة الحرارة المحيطة وعندما يصل الفحم المنشط إلى حد الإشباع ، يُوّجه مزيج الهواء – المذيب إلى مادة امتزازية أخرى (وهذا يستغرق 5 – 7 ساعات وذلك حتى يتم إشباع المادة الامتزازية وذلك بالاعتماد على تركيز المذيب في الهواء) . بعد ذلك يغلق الصمام (1) و (2) ويُفتح الصمام (4) ويقدم البخار عبر الصمام (3)

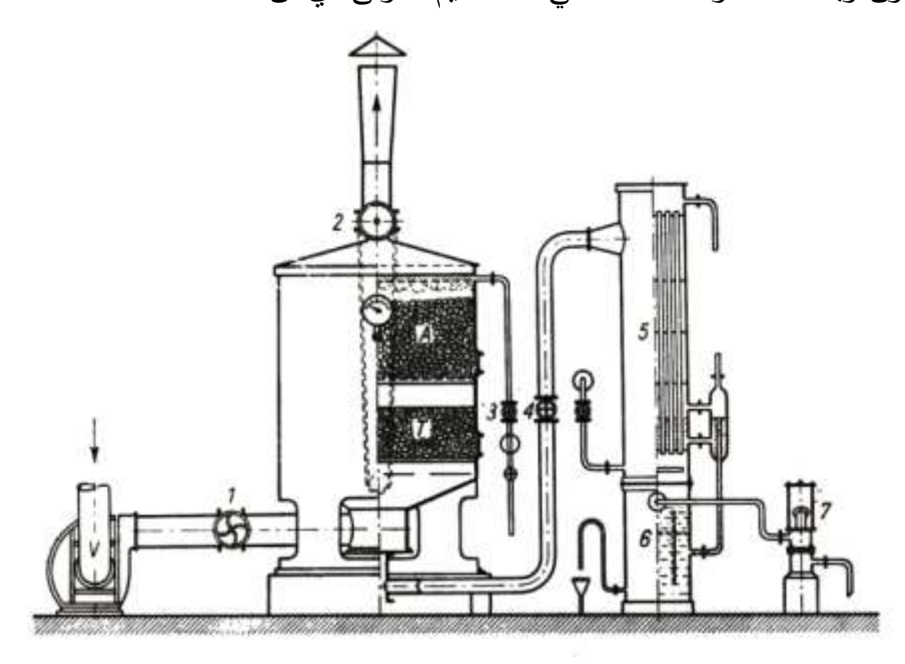
لإبعاد المذيب الممتَز . ينفلت المذيب والبخار من العبوة عبر فتحة وتجويف (4) . وبعد إزالة المذيب ، يتوقف تدفق البخار ويغلق الصمام (4) ويقدم الهواء الساخن (ذو الدرجة 110 °م) عبر الصمام (2) إن تبخر الماء من الفحم النباتي خلال التجفيف يؤدي إلى هبوط في درجة حرارة الفحم النباتي إلى 100 °م أو دون ذلك ويستدل على نهاية التجفيف بواسطة ارتفاع مفاجئ في درجة الحرارة إلى 110 °م . وهذه الطريقة تعتبر خطرة جداً وذلك لأن الفحم النباتي أو الحيواني قد يشتعل ، ولمنع حدوث هذا ، قد يقدم ثاني أكسيد الكربون أو النتروجين إلى العبوة وذلك كلما اتجهنا نحو نهاية التجفيف والذي قد يستغرق 6 – 8 ساعات (إن الزمن قد يكون متحولاً ويعتمد على شروط التشغيل) عندما يكتمل التجفيف ، يُستبدل تدفق الهواء الساخن بتدفق لتيار هواء بارد . ويكتمل التبريد عندما تهبط درجة الحرارة إلى 15 – 20 °م ويستغرق هذا الأمر 1 – 2 ساعة وذلك بالاعتماد على الفصل ، وبعد أن تجفف مادة الامتزاز وتبرد ، تكون العبوة جاهزة من اجل دائرة الامتزاز التالية .

يتْسع جهاز الامتزاز الواحد لشحنة من الفحم النباتي تتراوح من 500 إلى 2000 كغ وذلك بالاعتماد على أبعاد حبيبات الفحم النباتي أو الحيواني . يستغرق حلقة الامتزاز الكاملة والتي تشتمل على الامتزاز ، التقطير ، التجفيف والتبريد على 14 – 18 ساعة .

يستلزم 3000 كغ من البخار ، 0.08 م^3 من الماء و 0.2 كيلو واط ساعي من التيار لكل 100 كغ من المذيب المسترد . إن استهلاك الفحم النباتي المنشط (الفعّال) لاستبدال الخسارات بسبب انهيار وتقوّض الحبيبات أو بسبب خسارة الفعالية والنشاط . يحسب على أساس 0.05 كغ لكل من المذيب المسترد .

يعمل استهلاك البخار الكبير كدافع وحافز لتطوير عملية أخرى وأكثر اقتصادية .

في طريقة (Acticarbone) المطوّرة في فرنسا بين عامي 1925 – 1926 وضع المبرد – المسخن في جهاز الامتزاز بحيث يكون تبريد وتسخين الشحنة أكثر اقتصادية . وفي هذه المنشأة تستهلك كمية 300 كغ من البخار لكل 100 كغ من المذيب المسترد ، إلا أن هذا النظام قد منع لأن وضع المسخن البخاري داخل جهاز الامتزاز ليس آمناً بشكل كافي والنظام المعدّل يستخدم اليوم بشكل واسع وذلك كما هو مذكور أدناه . وقد تم تطوير الفعالية والأمان والسلامة بواسطة إحداث تغييرات في التصميم ، ويوضح الشكل 227 رسماً بيانياً منهجياً للمنشأة " Acticarbone " الأكثر حداثة . إن الزمن اللازم لكل عملية في هذه المنشأة يكون وبشكل ملحوظ أقل منه في التصاميم الأولى أي أن:



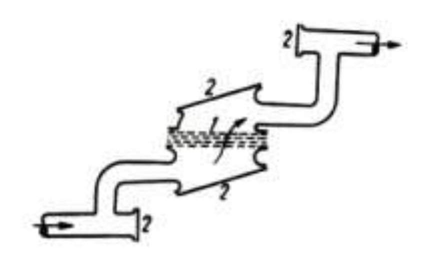
الشكل 227

الامتزاز	2 ساعة .
التقطير البخاري للمذيب	3 / 4 ساعة .
تجفيف الفحم النباتي بالهواء الساخن	3 / 4 ساعة .
التبريد	1 / 2 ساعة .

وبالإضافة إلى شحنة من الفحم النباتي المنشّط (A) ، توضح طبقة حرارية T من الصخر المكسور في جهاز الامتزاز وذلك لامتصاص الحرارة كيلا تشتعل طبقة الفحم النباتي .

يمر الهواء والمذيب عبر المروحة (7) والصمام(1) والطبقات T ، A والصمام (2) . وعندما يشبع الفحم النباتي بالمذيب فإن كلا الصمامين يغلقان ويقدم البخار عبر الصمام (3) أو الصمام (4) فإنه يفتح ويقطر الكحول والإيثر ويمرر إلى المكثف (5) يجمع المذيب المتكثف والماء في القسم السفلي (6) ومن هناك ينقل بواسطة مضخة (7) من أجل التكرير . بعد أن يتم تقطير المذيب يتوقف تدفق البخار ويمرر الهواء الساخن عبر جهاز الامتزاز ، بينما تكون الصمامات (1) و(2) مفتوحة . عندما يصبح الفحم النباتي جافاً ، يغلق مسخن الهواء (وهو ليس موضحاً في الشكل) وتبرد الشحنة بواسطة الماء البارد ، وبعد ذلك يُصبح جهاز الامتزاز جاهزاً لحلقة امتزاز أخرى .

تستخدم خنادق لتحول دون اشتعال النيران وذلك لحماية المنشأة من النيران التي قد تشتعل في خط الأنابيب حاملة مزيج قابل للاشتعال من الهواء وبخار الكحول ومن أجل قطع (فصل) المجفف عن خط الأنابيب ، وقد ثبت أن خنادق من نموذج Sudlitz (الشكل 228) تكون نافعة وفعالة .



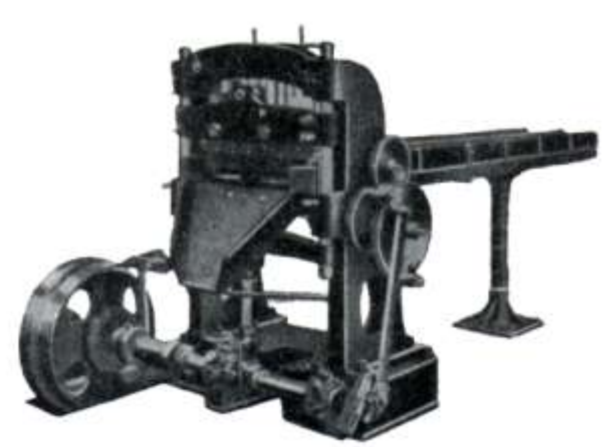
الشكل 228

وبرأي Sudlitz فإن فعالية وكفاية الخندق تكون عالية إن كان هناك تجزئة وتقسيم في الصندوق (1) لتسمح بذلك لمرور سهل من الغاز وتُملأ بمعدن ناقل للحرارة . تستخدم شبكة نحاسية لتشكل عامل التجزئة والتقسيم ومساراً حلزونياً ،

كما تستخدم طلقة نحاسية أو حلقات كحشوة ، يغلق الصندوق ومخارج خط الأنابيب بأغطية من الصفيح الرقيق (2) بحيث تتكسر إن حدث انفجار في داخل خط الأنابيب ، وبهذا يتم تجنب أي زيادة في الضغط والتي تؤدي إلى تفجر المزيج الغازي .

التقطيع :

في بعض البلدان مثل الاتحاد السوفيتي والولايات المتحدة الأمريكية قد تقطع الحبال الثخينة (المعدّة من أجل مساحيق المدافع) مباشرة بعد انبثاق وخروج الأنابيب . ويكون هذا ممكناً فقط عندما يستخدم القطن Pyrocollodion من أجل تصنيع المسحوق وذلك لأنه سهل الإذابة ويتطلب كمية صغيرة من المذيب (حوالي 80 % وزناً من نترو السيليلوز) بعد التقطيع يتم تعريض المسحوق للتجفيف المسبق ، وعندما يجفف إلى حد محتوى المذيب الذي يصل إلى 15 – 30 % ، تكون حبال أو أنابيب المسحوق عادة لدنة ومرنة بشكل كافي يمكن معه تقطيعها بدون تكسر أو تهشم ، أو فساد ، أو حدوث أقراص وتكتل .



الشكل 229

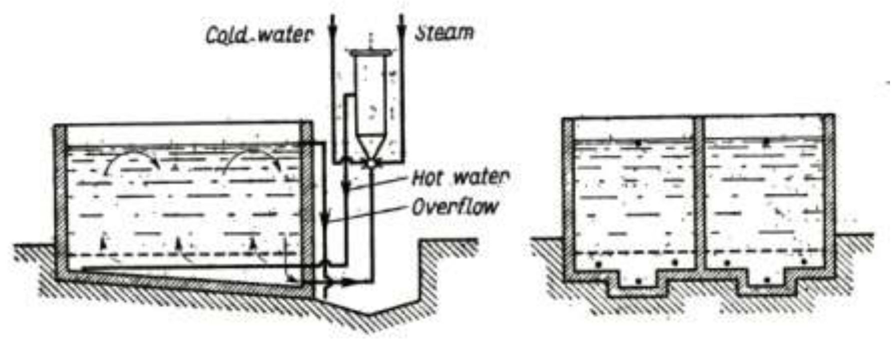
تصمم القاطعات حسب الشكل المطلوب أو المرغوب للمسحوق ، ومن أجل قطع حبال المسحوق إلى قشور مربعة يستخدم مقطع الورق أحياناً الشكل (229)

التي يتحرك فيها حزمة من الحبال باتجاه الأمام بشكل متناوب والتي تدار بواسطة آلية تتزامن مع سكين مقطع الورق .

إن طول ضربة (دقة) آلية الإدارة يمكن أن يتنوع ضمن حدود معينة . كما يجب أ تكون السكاكين حادة ولذا تغير من حين لآخر (كل 0.5 ساعة) وهذا يؤثر بشكل كبير على تجانس أبعاد القشور والتي بدورها تؤثر على تجانس وتناسق الميزات الباليستية للمسحوق .

قد تستخدم كذلك مقطعات ورق مشابهة من أجل تقطيع أنابيب المسحوق . ومن أجل الأنابيب القصيرة يستخدم مقطع ورق من النموذج المذكور أعلاه وتستخدم مقطعات ورق مختلفة بشكل طفيف من أجل تقطيع الأنابيب الطويلة التي تتحرك عادة تحت السكين يدوياً .

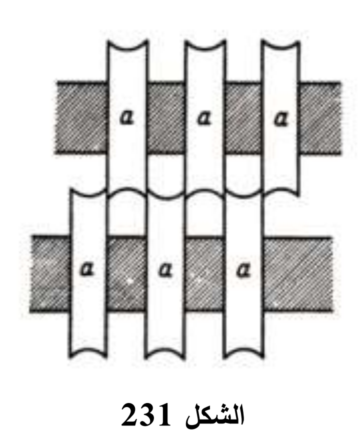
إن القاطعات المخصصة من أجل تقطيع حبال المسحوق العريضة إلى مربعات أو قطع مستطيلة لها تصاميم مختلفة ويظهر مبدأ عملها في الشكل 230. وهي تتألف من مجموعتين من السكاكين الأولى منها تكون مؤلفة من اسطوانتين دلفنة مع سكينة مستطيلة ذات عرض يتطابق مع العرض اللازم منها



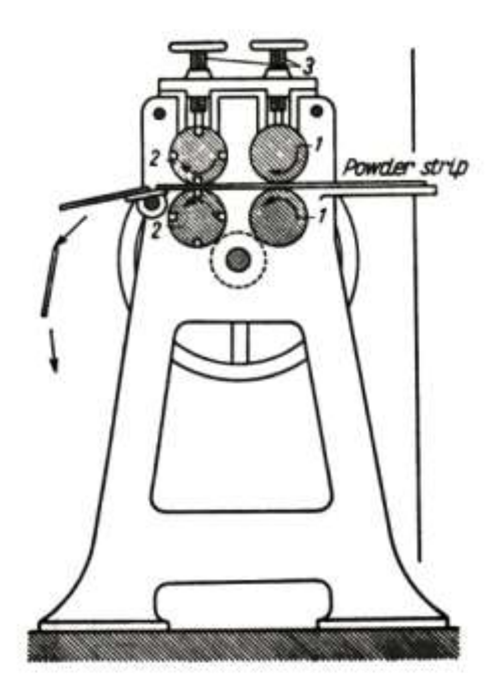
الشكل 230

تكون مؤلفة من اسطوانتي دلفنة مع سكينة مستطيلة ذات عرض من السكاكين الأولى منها تكون مؤلفة من اسطوانتي دلفنة مع سكينة مستطيلة ذات عرض يتطابق مع العرض اللازم لقطع المسحوق ، أما المجموعة الثانية تتألف من حبال

وشرائط متقاطعة وتتألف من حافة سكين مثبتة والتي تدور حولها شفرتي سكينتين
.



الشكل 231



الشكل 232

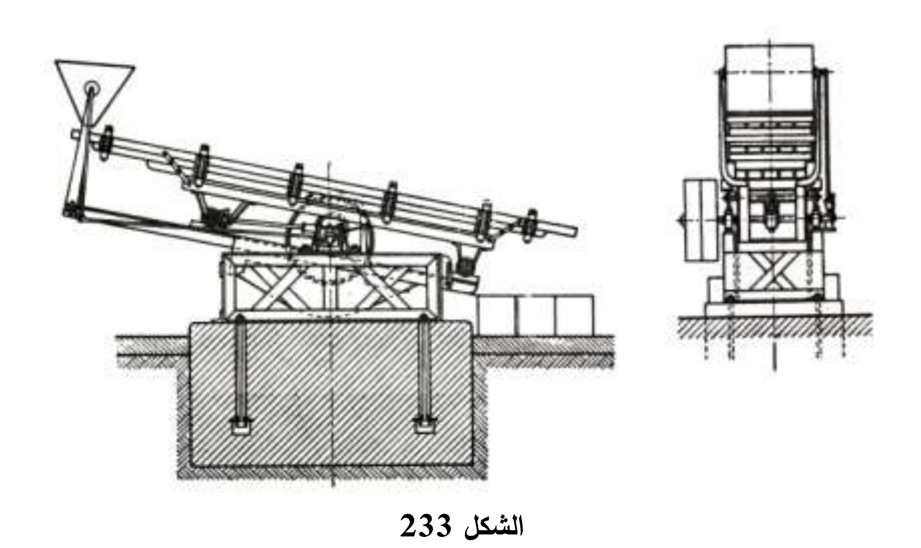
في هذه المجموعة التي تستخدم بشكل واسع في فرنسا يكون التغير من حين لآخر لشفرات السكين والشحذ المتكرر لا غنى عنه وذلك للتأكد من النسب

المتجانسة والمتناسقة في المسحوق ، وفي بعض البلدان يتحد القطع مع الدلفنة (الصقل) لحبال وشرائط المسحوق ، وذلك إن رُغب بتشكيل المسحوق على شكل حبال أو قشور ، وتستخدم قاطعات خاصة لهذا الغرض . الشكل (232) .

وهي مزودة بدلافين تنعيم وصقل (1) ودلافين قطع (2) ، تُشبك الدلافين بلوالب (3) ويقلل الصقل بشكل ملحوظ من كمية البقايا الناتجة عن فساد وتلف حبال المسحوق عند حدوث التجفيف المسبق . إن عملية القطع تكون آمنة وذلك إن تم تأريض القاطعات بشكل حذر وذلك لمنعهم من إنشاء كهرباء ساكنة والتي كانت سبباً في كثير من الأحيان للعديد من الحوادث . لذا يجب الحذر لمنع التسخين المفرط لمكونات القاطعة بما في ذلك السكاكين . وإن حدث تسخين مفرط يجب إيقاف القاطعة من حين لآخر حتى تبرد السكاكين .

التصنيف :

بعد تقطيع التسخين يجب تصنيفه لإبعاد القشور والقطع ذات الشكل غير المميز النظامي ، أو الحبال أو الأنابيب التي ليس لها شكل نظامي . إن كمية البقايا والمخلفات تعتمد على شكل المسحوق ، أبعاده وعلى حالة القاطعات .

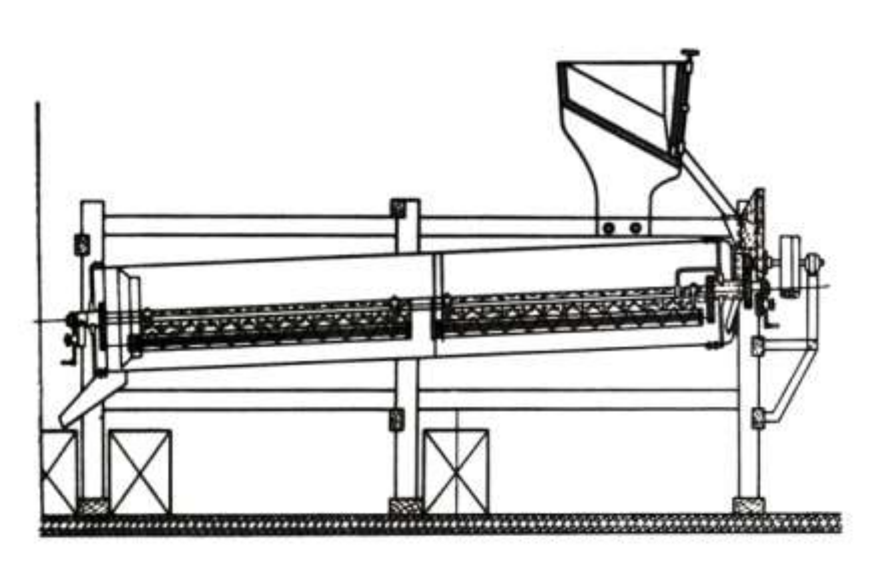


الشكل 233

وبالنسبة لمساحيق البندقية القشيرية على سبيل المثال ، كلما كانت أبعاد قشارة المسحوق صغيرة كلما كانت البقايا والمخلفات صغيرة ، وكلما كانت الأنابيب أو الشرائط ثخينة ، وذلك عند انبثاقها من المكبس كلما كانت الكمية المتخلفة والتي تطرح أثناء التصنيف صغيرة .

إن طريقة التصنيف تعتمد على فيما إذا كان المسحوق ذو الحبيبات الناعمة (الدقيقة) هو الواجب التعامل معه أم فيما إذا كان على شكل شرائط أو أنابيب طويلة. والأول يتم تصنيفه ميكانيكياً بينما الأخير تتم العملية يدوياً .

تم عملية التصنيف الميكانيكي للمسحوق ذو الحبيبات الناعمة (الدقيقة) باستخدام غرابيل اهتزازية أو دوّارة ذات تصاميم مختلفة (الشكل 233 – 234) حيث يُجمع الغبار والحبيبات التي تزيد عن الحجم المطلوب والحبيبات غير النظامية في مستقبلات منفصلة سوية مع الحبيبات دون الحجم المطلوب .



الشكل 234

يتم اختيار أبعاد الغربال (المصنوع عادة من شبكة نحاسية) بالتوافق مع نمط ونموذج المسحوق المطلوب تصنيفه ومع الأبعاد المرغوبة للحبيبات ، يعاد دوران

الغبار والمادة المتخلفة من أجل المعالجة وسوف نناقش هذا في الفقرات المكرسة لمعالجة المادة المتخلفة لاحقاً .

يتألف التصنيف اليدوي من فحص الشرائط أو الأنابيب وطرح تلك غير الملونة أو ذات الشكل غير المنتظم (بقع زرقاء قاتمة) . يتم عادة التصنيف فوق طاولات وحوامل مصنوعة من الزجاج الأغبش والمضاء من الأسفل بواسطة ضوء كهربائي ، وهذا سوف يسهل معرفة العيوب والنواقص في المسحوق (كوجود بقع ، لون مختلف .... الخ) . يطرح المسحوق ذو البقع الغامقة إلى صندوق منفصل وذلك كيلا تختلط مع المسحوق المطروح بسبب الشكل غير المرغوب . يتم تدوير الأخير ويعتبر المسحوق الملون بلون غامق غير مستقر وهو إما أن يتألف أو يخصص من اجل المساحيق الخاصة بالتمرين الخاصة بالتمرين والألعاب الرياضية . إن المردود من التصنيف اليدوي يعتمد على أبعاد الشرائط والأنابيب أي أنه يكون أعلى بالنسبة لأبعاد المسحوق . وعند تصنيف واحد من أدق وانعم أنواع المساحيق الشريطية الشكل (مسحوق مخصص من أجل مدفع الميدان 75 ملم) ذات الأبعاد 0.7 × 20 × 144 ملم فإن المردود تقريباً يصل إلى 10 كغ / ساعة لكل عامل واحد . إلا أن المسحوق الذي يقطع ولكنه لا يجفف هوائياً ولا مائياً يعرف باسم المسحوق الأخضر .

الإبعاد النهائي للمذيب :

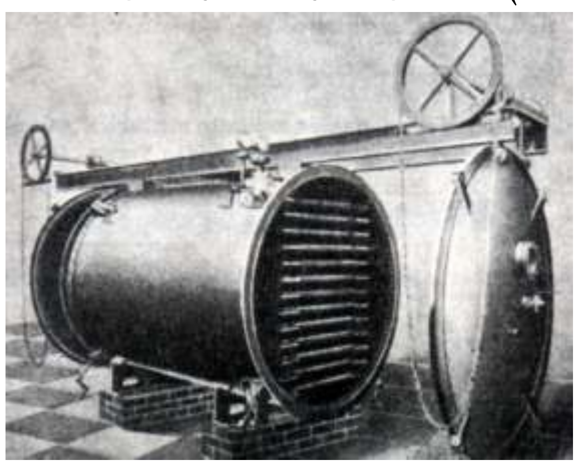
إن المسحوق المسبق التجفيف يحترق ببطء شديد وذلك لأن المذيب المتبقي يعمل كمانع ولن يحصل المسحوق على معدل احتراق قابل للاستخدام حتى ينخفض محتوى المذيب المتبقي إلى مادون حد معين ، كذلك فإنه يكتسب الاستقرار القذيفي (الباليستي) لذلك فإن ميزاته الباليستية لا تتغير أثناء التخزين وذلك لأنه لا يحتوي على مكونات طيارة قابلة للتطاير بشكل عفوي وهكذا يتم تعديل الميزات الباليستية . إن الإزالة النهائية للمذيب من مسحوق نترو السيللوز قد تتم بواسطة طريقتين :

(1) بواسطة التجفيف عند ضغط مخفض وفي درجة الحرارة 80 °م أو عند ضغط جوي في الدرجة 50 – 60 °م .

(2) بواسطة نقع المسحوق في الماء البارد أو الساخن ويتبع بعملية تجفيف .

التجفيف عند ضغط مخفض :

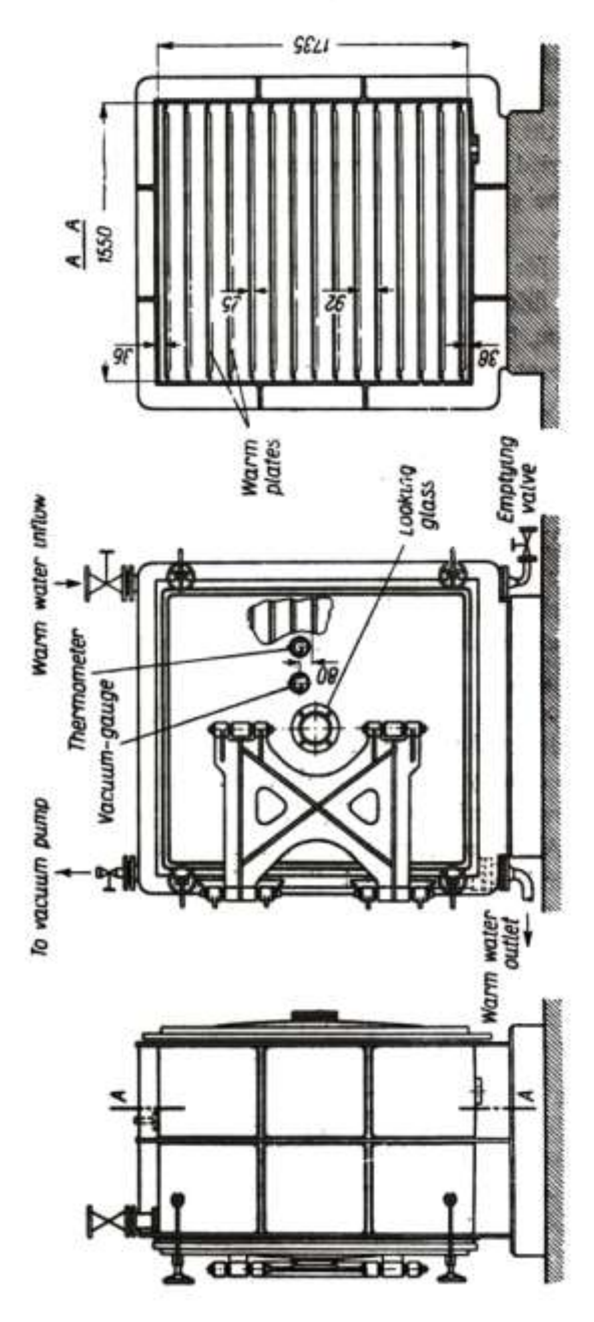
طبقت هذه الطريقة بشكل واسع في ألمانيا وقد جعلت في أغلب الأحيان من الممكن تجنب عملية نقع المسحوق . إن المجففات المستخدمة من أجل هذا الغرض (الشكل 235) تتألف من اسطوانة مصنوعة من حديد الغلاية أو



الشكل 235

المرجل ورفوف مسخنة بالماء الساخن إلى درجة الحرارة 60 – 80 °م . تغلق الاسطوانة بشكل محكم من كلا الجانبين بأغطية موثوقة (مشبكة) بواسطة لوالب . يُنشر المسحوق على الموسلين القطني المنشور فوق إطارات خشبية ويوضح على الرفوف . بعد ذلك يغلق المجفف وتُوضع المضخة البخارية في حالة حركة .

عادة تشتغل المضخة عند ضغط 100 – 150 ملم زئبقي وعندما يصبح الضغط ثابتاً ، تحل وتفك اللوالب التي تشبك الأغطية إلا أن الأغطية تستمر بالالتصاق بشكل محكم السد بالمجفف وذلك بسبب الضغط المخفض الذي يتكون في الداخل ، وكإجراء احتزازي يعمل المجفف بهذه الطريقة حتى يكتمل التجفيف



الشكل 236

وهكذا وكيلا يحدث الاحتراق تنزع الأغطية بشكل حر ، وهذا يمنع المسحوق من الاحتراق في فراغ محصور ، والانفجار وبالتالي من تدمير وتخريب المجفف .

إن سعة المجفف تبلغ 1000 – 1200 كغ من المسحوق (المحسوب كوزن نترو السيللوز الجاف) .

إن المجففات من هذا النمط تستخدم عادة من أجل تصنيع المسحوق ذو الحبيبات الدقيقة والناعمة (مثل مسحوق قشور البندقية) إن مثل هذا المسحوق يستغرق حوالي 24 ساعة كي يجف في الدرجة 80 °م والمسحوق المجفف عند ضغط مخفض قد يعرض المسحوق الذي يزال عنه المذيب بشكل أساسي بواسطة النقع . وبعد التجفيف عند ضغط مخفض قد يعرض المسحوق للنقع لإبعاد المذيب المتبقي ومن ثم يجفف ثانية .

إن مثل هذه المعالجة لا تؤدي إلى تشكل ثقوب إضافية في الحبيبة . وهناك نموذج أكثر حداثة للمجفف الخوائي موضح في الشكل 236 . ويربط المنشأة (الوحدة) المعدّة من أجل استرداد والمذيب (وبشكل خاص الكحول) بواسطة التكاثف بالمجفف الذي يعمل عند ضغط مخفض . تعمل الوحدة عند ضغط جوي وهي تتألف من مكثفين يبردان بالماء البارد والذي يتكثف فيه الإيثر والكحول (الحاوي على بعض الماء والإيثر) ومن 10 – 25 كغ من 95 % م الكحول تسترد لكل 100 كغ من المسحوق وذلك حسب الفصل (ويكون ذلك أكثر خلال فصل الشتاء) .

التجفيف عند ضغط منخفض :

تستخدم عدة نماذج من المجففات لتجفيف المسحوق في ضغط جوي . وفي فرنسا تم استخدام غرف تجفيف ذات دوران (توزيع) للهواء الطبيعي الشكل (237) وهي عبرة عن أبنية من الإسمنت المسلح وبثلاثة جدران مصمتة ومتينة وأحد هذه الجدران وهو الجدار الخاص بانطلاق (البخار) ويكون مصنوعاً من الخشب . يقسم البناء إلى عدة مقصورات تتسع كل واحدة منها لـ 600 – 1000 كغ من المسحوق من أجل التجفيف .

إن جدران التقسيم والتجزئة يجب أن تكون ثخينة وسميكة بما فيه الكفاية لتحمل الضغط العالي عند حدوث اشتعال المسحوق ، وبالتالي فإن الجدار الخفيف الخاص بالانطلاق سوف يتحطم . يركب في الجدار الخفيف باب من الإسمنت المسلح ويزود بغطاء منزلق لحماية بناء التجفيف من المطر ومن أجل توجيه اللهب في الاتجاه المطلوب وإلا فإنه سوف يحدث احتراق المسحوق .

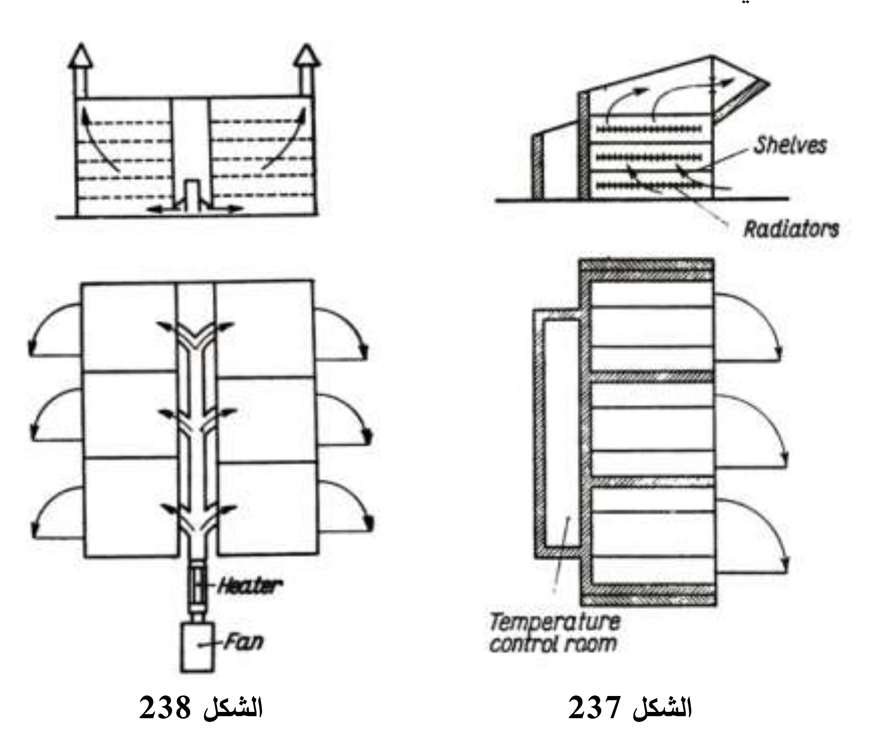
إن جدران الغطاء المنزلق ذات ثخانة مضاعفة ، وهناك فتحات بشبكات نحاسية في الجزء السفلي من الجدر الخفيف ، وذلك فوق الغطاء المنزلق وفي باب غرفة (بناء) التجفيف يدخل الهواء عبر الفتحات الدنيا (السفلى) وينفلت عبر الفتحات العليا يدار الهواء وذلك كما هو مشار إليه بالأسهم عبر المشعاع المسخن بالهواء الساخن وهي تتوضع تحت الرفوف الحديدية التي توضع فوق صينيات من المسحوق . تكون الصينيات مصنوعة من السلك المتشابك والممتد فوق إطارات خشبية . وعندما يجفف المسحوق الناعم والدقيق ، يغطى بالموسلين وهناك حجرة منفصلة تحتوي على مجموعة أتوماتيكية من أجل إبقاء درجة حرارة الماء التي تغذي المشعاع (أجهزة الأشعة) بشكل منتظم وثابت . ويجب أن تكون أعلى بمقدار 5° درجات من درجة الحرارة داخل بناء التجفيف والي تكون عادة 60 °م (وفي الداخل تكون 55 °م) .

إن التجفيف في الدرجة 55 °م يتطلب على الأقل 24 ساعة ، إلا أن الفترة الزمنية الفعلية تعتمد بشكل أوليّ على ثخانة نسيج المسحوق . وكدليل يمكن افتراض علامة متبادلة بين زمن تجفيف المسحوق الشريطي في الدرجة 55 °م وبين ثخانة النسيج .

ثخانة النسيج / ملم	الزمن التقريبي للتجفيف / ساعة
1.5 – 0.8	24
2.5 – 2.3	36
7.5 – 3.2	48

وعندما تكتمل عملية التجفيف يتوقف تدفق الماء الساخن إلى أجهزة المشعاع ويُفتح الباب لمدة 3 ساعات وذلك حتى يبرد المسحوق قبل التفريغ . إن بناء التجفيف المذكور أعلاه يكون اقتصادياً جداً وذلك لأنه لا يستهلك طاقة ميكانيكية وميزاته تكمن في توزيعه الضعيف للهواء والذي يطيل عملية وبالتالي يعرض المسحوق لتأثير درجة الحرارة العالية لفترة زمنية طويلة نسبياً .

وهنا يوجد تنوع واسع في أبنية التجفيف ذات التهوية الميكانيكية ، وتعتبر المجففات ذات شكل الخزانة (الشكل 238) هي أبسط أنواع المجففات ، وفي هذه المجففات ينشر المسحوق على رفوف التي يتخللها ويكون عبرها ممر حر للهواء . إن الهواء الذي يرغم بواسطة المروحة يمر عبر المسخن وبعد ذلك يتم تأمينه وتزويده بواسطة خط الأنابيب من الأسفل إلى كل جزء من أجزاء بناء التجفيف . ينفتح الباب من الخارج . والممرات الخارجية (غير موضحة في الشكل) يجب أن تكون عريضة بما فيه الكفاية لتسمح لمرور الشاحنات التي تجلب المسحوق كي يجفف أو لإبعاده بعد التجفيف .



الشكل 238 الشكل 237

وهناك طريقة أخرى (ونعني بها طريقة Quinan الشكل 239) والتي يوضع فيها المسحوق في أنابيب أسطوانية ضحلة (غير عميقة) من الصفيح النحاسي ومبطنة داخلياً بالقماش ، يتم تثقيب قعر الأنابيب . تجبر المروحة الهواء الساخن للدخول عبر القاع ، ويمر الهواء وينفلت عبر مخرج في سقف البناء . وعندما يجف ، يبرد المسحوق بواسطة هواء مضغوط بارد .

إن التجفيف في أبنية التجفيف ذات التهوية الميكانيكية يستغرق تقريباً نصف الوقت اللازم وذلك عندما يستخدم تيار هواء طبيعي . إن التجفيف بواسطة التهوية الميكانيكية له مساوئ تتمثل بأن التيار القوي من الهواء يفضل أكسدة ثاني فينيل الأمين الموجود في المسحوق والذي قد يؤدي وبسهولة إلى التلوّن بلون غامق (الأزرق القاتم أو الأخضر القاتم) . لقد كان تجفيف المسحوق سابقاً واحداً من أكثر العمليات الخطيرة ولكن بما أن أسباب الخطر قد قلت بسبب الطرق الحديثة المتبعة فإنها لم تعد خطرة أكثر من أي طرق تصنيع مسحوق نترو السيللوز .

ويجب ملاحظة القواعد التالية دوماً :

(1) يجب تأريض كل الرفوف وكل الأجزاء المعدنية الأخرى التابعة لأبنية التجفيف .

(2) يجب إغلاق الأبواب في أبنية التجفيف بمشابك مصنوعة من الخشب أو من المعدن الذي لا يحدث شرارة .

(3) يجب حفظ كل الأبنية نظيفة مع الأخذ بعين الاعتبار ضرورة إبعاد المسحوق المنسكب .

إن المسحوق الموضوع بشكل مبعثر على الرفوف أو الأرضية لفترات زمنية طويلة يخضع لتفكك عفوي مع مرور السنين ويكون السبب في اشتعال المسحوق في أبنية التجفيف كما أن إبقاء أجهزة المشعاع نظيفة هو أمر هام وضروري .

(4) يجب عدم إبعاد وإزالة المسحوق عن المجفف وذلك حتى يبرد إلى درجة الحرارة 30 $^{\circ}$م تقريباً .

التجفيف بواسطة الأشعة تحت الحمراء :

لقد أظهرت دراسات Brun و Ratouis أن التجفيف بواسطة الأشعة تحت الحمراء قد يقلل من الزمن اللازم والضروري لإبعاد المذيب بمقدار 20 أو حتى 100 مرة ، على الرغم من أنه يكون بسبب هذين السببين أكثر كلفة وغلاءً .

(1) إن الحرارة التي يؤمنها الإشعاع تحت الحمراء تكون أكثر كلفة (على الأقل بمقدار ثلاث مرات) من التسخين البخاري .

(2) قد تجف فقط طبقات رقيقة من المسحوق وذلك لأنه في الطبقات الثخينة قد يكتسب السطح جلداً جافاً ، تاركاً الطبقة الرطبة تحته وهذا الأمر قد يؤدي يؤثر على تناسق وحدة الاحتراق وللسبب الأخير لا تستخدم الأشعة تحت الحمراء من أجل تجفيف مسحوق نترو السيللوز .

وسوف نناقش لاحقاً تصميم المجفف ذو الأشعة تحت الحمراء في فقرة لاحقة وفي الأشكال 254 و 255 .

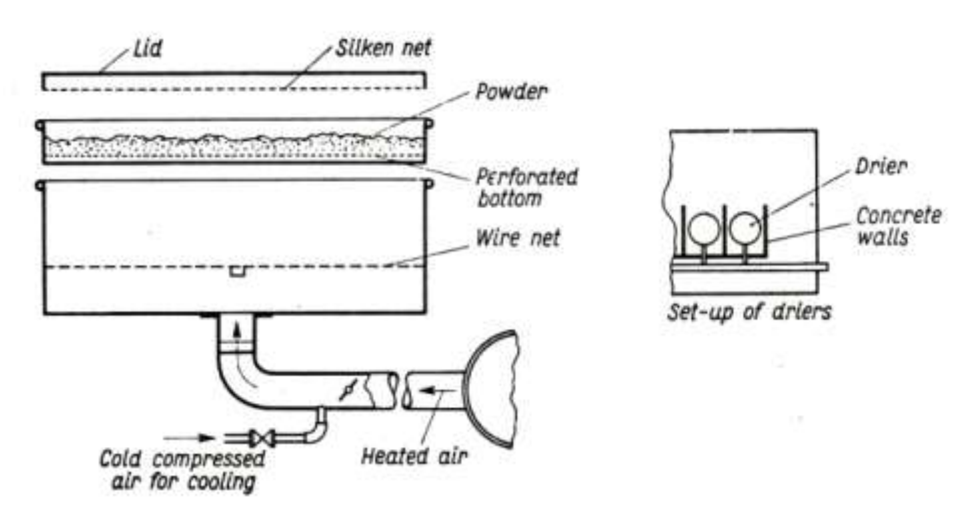
نقع المسحوق :

يبدو أن الإبعاد النهائي للمسحوق بواسطة النقع قد استخدم في روسيا من قبل Sukhinskii في عام 1892 . وبهذه الطريقة يتم إبعاد المذيب عن المسحوق بسرعة أكبر من أي طريقة أخرى . وقد استخدم النقع بشكل واسع في أثناء تصنيع مساحيق نترو السيللوز في أثناء الحرب العالمية الأولى . وذلك لأنها تسرّع الإنتاج بشكل ملحوظ . تبلغ درجة حرارة النقع 80 °م أو حتى 90 °م والتي يُنصح بها لثلاثة أسباب :

(1) بسبب درجة الحرارة العالية ، يذوب بعض من ثاني فينيل الأمين وبهذا ينخفض محتوى مادة الاستقرار في المسحوق ، بالإضافة إلى ذلك تؤدي الحرارة العالية إلى تفاعلات أكسدة أكثر شدة وعنفاً لثاني فينيل الأمين .

(2) بسبب درجة الحرارة العالية للماء يتخثر جزئياً نترو السيللوز زمن الحالة الغروانية وخاصة على السطح .

(3) تصبح المساحيق مسامية وهو أمر غير مرغوب دوماً .



الشكل 239

يمكن تميز المسحوق المنقوع بسهولة عن المسحوق غير المنقوع ويحتجز الأخير بعض الشفافية بينما يكون الأول مبهماً وغامضاً (وذلك بسبب التخثر الجزئي) وعادة غامقاً وذو لون رمادي مائل للأخضر وعلى حساب التفاعلات التي لها ثاني فينيل الأمين في درجات الحرارة العالية وبوجود الماء يكون النقع أكثر كفاءة وفعالية وذلك إن تم تجفيف المسحوق بشكل مسبق ولكن ليس مجففاً في درجة الحرارة العالية . عند التجفيف عند درجة حرارة مرتفعة 50 – 80 °م يتشكل طبقة جافة على سطح المسحوق وهذه الطبقة تمنع المذيب في الداخل من الانتشار في داخل الماء . ولهذه الأسباب فإنه مما ينصح ويُرغب به نقع المسحوق المجفف مسبقاً في درجة حرارة منخفضة (15 – 30 °م) والتي ترتفع بعد ذلك تدريجياً إلى 50 – 60 °م .

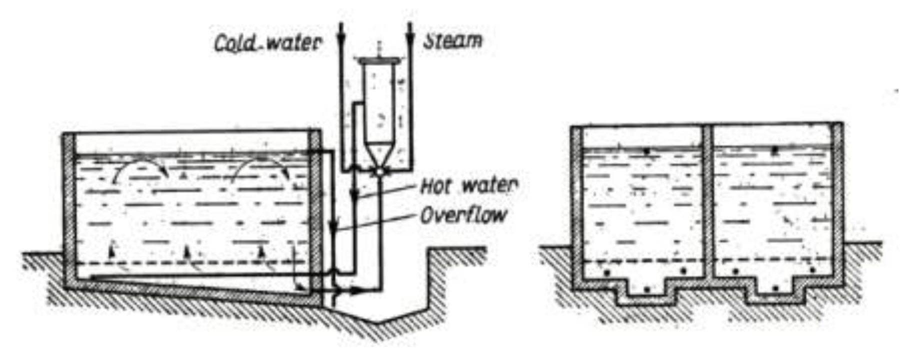
إن النقع المطوّل العنيف في درجة الحرارة العالية مثل التجفيف لفترة طويلة قد يقلل من استقرار المسحوق ويُعتقد أن الانخفاض في الاستقرار يمكن أن يحدث عندما يتعرض مسحوق غير مجفف ، والذي يحتوي على كمية كبيرة من المذيب للنقع . ويمكن أن يعزى هذا جزئياً لحقيقة أنه عند النقع يفقد المسحوق غير

المجفف من ثاني فينيل الأمين أكثر من المسحوق المجفف الحاوي على القليل من المذيب . وقد أوضحت الدراسات المفصلة الطويلة أنه تم تجفيف المسحوق مسبقاً مباشرة بعد الانبثاق في جو رطب فإن هذا يسهل تغلغل الرطوبة ، ويفسد استقراره .

وإن حصل التجفيف في مكان محصور بواسطة تأثير تيار من الهواء الجاف، بدون زيادة من الرطوبة فإن استقراره لا ينخفض . وفي الحالة الأخيرة لا يهم إن كان المسحوق منقوعاً بعد التجفيف أم لا وباستخدام المعدات الحديثة (التجفيف المسبق) ليس هناك من خوف من خفض الاستقرار على النقع وذلك ما لم يتم ذلك بشدة وعنف كبيرين (النقع في الدرجة 90 ْم وما فوق يجب أن يعتبر ضاراً ، وفي الدرجة 80 ْم يجب ألا يتجاوز النقع 72 ساعة . وأحياناً وعندما يُرغب بمسحوق مسامي بشكل عالي (مثلاً مسحوق مخصص من أجل التدريب والرياضة ذو الفعالية والحيوية العالية) فإن شرائط وحبال المسحوق تنقع في ماء ساخن مباشرة بعد الانبثاق من المكبس . وينشأ عنها تبخر عنيف للمذيب ، وتتضخم الحبال أو الشرائط وتتشكل فجوات في الداخل .

حسب طريقة Bazylewicz - Kniazykowski و Partyka قد يُصنع المسحوق مسامياً بواسطة تقديم سابق إلى كتلة المسحوق أملاحاً ذوابة في الماء الذي يستخلص بواسطة النقع ، عادة يستخدم نترات البوتاسيوم لهذا الغرض ، بحيث تبقى كمية معينة منه في المسحوق وتعزز نشاطه وحيويته إن نقع مسحوق نترو السيللوز الذي استخدم فيه الكحول والإيثر كمذيب يجب أن يتم بحيث يمكن استرداد المذيب الذي يتغلغل في داخل المحلول المائي . يجب عدم نقع مسحوق نتروجليسرين المصنّع بمذيب طيار مثل الأسيتون وذلك لان الماء سوف يزيل ويبعد بعض من نتروجليسرين من المسحوق . قد يُستبدل النقع بالتجفيف عند ضغط مخفض وذلك كما ذكرنا سابقاً (Passbury) وهذا يتطلب منشآت ووحدات غالية ومكلفة ولذلك يستخدم نسبياً ونادراً أو على مجال ضيق . إما أن

يتم النقع في ماء بارد غير مسخن في درجة حرارة الغرفة (15 – 30 °م) أو عند درجات حرارة مرتفعة (50 – 80 °م) .



الشكل 240

وفي الحالة الأولى تستخدم أحواض كبيرة من الإسمنت ومما ينصح به هو تبطين هذه الأحواض بقرميد جدران صقيل . يعبأ المسحوق ذو الحبيبات الناعمة في أكياس قماشية على الرغم من أن هذا يعتبر ميزة سيئة حيث يمنع تدوير الماء بين حبيبات المسحوق . ويمكن نقع المساحيق الأنبوبية أو الشريطية في سلال مصنوعة من شبكة نحاسية ، صفائح نحاسية أو في صناديق خشبية ذات فتحات والتي يدور خلالها الماء تكون مغمورة في الحوض ولزيادة دورة الماء وبالتالي تسريع عملية النقع يمكن أن تركب مضخات لتدوير الماء ويجب أن يكون مقدار تسلم المضخة متلائماً مع سعة الأحواض (مثلاً أحواض ذات سعة 3.5م^3 تقريباً ويدار عند حوالي 300 لتر/ ساعة .

ولتسهيل التحميل والتفريغ للمسحوق يمكن تركيب رافعة كهربائية ذات آلية لا تولد شرارة . يتم النقع في الماء الساخن بطريقة مشابهة على الرغم من أنه يكون من الملائم أكثر استخدام أحواض ذات سعة أصغر . إن وسيلة وأداة التسخين الماء يجب أن تفيد في تدوير الماء في الأنبوب .

إن حوض نقع المسحوق من النموذج المستخدم في فرنسا موضح في الشكل 240 وهو مصنوع من الإسمنت المسلح بواسطة التجزئة والتقسيم إلى جزأين يبلغ طول كل منهما 2.3 م وبعرض 1.0 م وعمق 1.4 م . تبلغ ثخانة الجدران

الخارجية 10 سم وتتسع لـ 300 – 700 كغ . وعند مسافة قريبة من العمق توضع صفيحة مثقبة متينة من النحاس الأصفر . وتحت الصفيحة هناك الأنابيب التي تؤمن الماء الساخن وتصرف الماء الواجب تسخينه من الجزء السفلي . ولكل حوض مجموعة تسخين خاصة بها مع أداة لحقن البخار ويزود بتدفق من أجل تصريف الزيادة من الماء في عبوة خاصة . ومما ينصح به استخدام عبوات كبيرة من أجل تسخين الهواء إلى درجة حرارة 50 ْم ولسحبه من هذه العبوات من أجل نقع المسحوق .

إن استهلاك البخار في الأحواض المذكورة أعلاه يكون :

من أجل تسخين الماء من 50 إلى 80 ْم – 580 كغ / ساعة .

من أجل الاحتفاظ بدرجة الحرارة عند 80 ْم من 650 إلى 850 كغ / ساعة .

إن زمن النقع يعتمد على درجة حرارة ونمط المسحوق أي كلما كانت درجة حرارة الماء منخفضة كلما كانت ثخانة نسيج المسحوق أكبر وكلما كان زمن النقع أطول . وفي بعض المصانع وكدليل يفترض أن الانخفاض في درجة حرارة النقع للمسحوق ذو الحبيبات الخشنة (بثخانة 7 ملم) وبمقدار 10 ْم يتطلب زمناً للنقع بمقدار أطول ثلاث مرات أي أنه عند الدرجة 80 ْم يستمر النقع لمدة 32 ساعة وعند الدرجة 70 ْم يستمر لمدة 96 ساعة وعند الدرجة 60 ْم يستمر لمدة 288 ساعة .

إن المذيبات الأخرى التي تظهر أن المساحيق الناعمة (ذات الثخانة 0.5 – 2 ملم) تتطلب زيادة في زمن المعالجة بنسبة 50 % وذلك إن انخفضت حرارة النقع بمقدار 10 % ، كذلك يعتمد زمن النقع على فيما إذا كان المسحوق مجففاً مسبقاً (إلى حد 1.5 – 2 % من المادة الطيارة) أو مجففاً مسبقاً فقط (إلى 10 – 15 % من المادة الطيارة) وفي الحالة الأخيرة يكون النقع أكثر فعالية على الرغم من أنه هناك خطر انخفاض الاستقرارية .

يزيد النقع عادة من فعالية وحيوية المسحوق إلى الحد الذي يعتمد على الطريقة المتبعة . والمثال التالي قد يوضح كفاءة وفعالية النقع المسبوق بالتجفيف أو غير المسبوق بالتجفيف .

تعرض عينة واحدة من المسحوق بداية للتجفيف لمدة 24 ساعة في الدرجة 55 °م وبعد ذلك للنقع لمدة 12 ساعة في الدرجة 80 °م وأخيراً بالتجفيف لمدة 24 ساعة في الدرجة 55 °م .

تنقع بعد ذلك جزء (نسبة) أخرى من نفس المسحوق لمدة 8 ساعات في الدرجة 50 °م وبعد ذلك لمدة 10 ساعات في الدرجة 80 °م وأخيراً يجفف لمدة 24 ساعة في الدرجة 55 °م .

ولقد وجد أن المسحوق المنقوع بدون تجفيف مسبق كانت أسرع في الاحتراق ويعطي في المدفع 75 ملم سرعة فوهية أعلى بمقدار 9 م / ثا وضغطاً أعلى بمقدار 37 كغ / سم^2 من المسحوق الذي جفف قبل النقع .

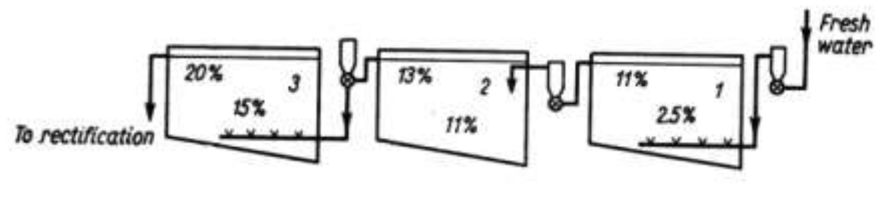
يعطي الجدول 180 بيانات توضح تأثير النقع الإضافي (بعد الصقل انظر الشكل 627) على الزيادة في الحيوية للمسحوق القشيري للبندقية .

TABLE 180

Additional soaking		Increase by a value of	
		Δv	Δp
Time hr	Temperature °C	m/sec	kg/cm^2
24	80	36–44	300–450
24	85	45–60	350–550
24	90	60–70	500–600

قد يفسد النقع الشديد والعنيف خيوط وأنابيب المسحوق وخاصة الأنابيب الثخينة، وهذا سبب آخر لضرورة ضبط النقع عند درجات حرارة مرتفعة بشكل تدريجي أي 12 ساعة في درجة الحرارة 30 °م ، 24 ساعة في الدرجة 45 °م و 48 ساعة في الدرجة 60 °م ولمنع التلف عند النقع ، وخاصة عند درجات الحرارة

المرتفعة يمكن شبك الحبال والأنابيب إلى المجموعة (الحزمة) بطوق نحاسي (اسطوانة مسننة تربط أنبوبين) مزود بنابض نحاسي .



الشكل 241

بعد النقع يجفف المسحوق لإزالة الرطوبة مع بعض المذيب المتخلف . والتجفيف في الدرجة 55 ° م يستغرق من 4 – 160 ساعة وذلك بالاعتماد على ثخانة نسيج المسحوق (إن أمد وفترة التجفيف يعطي لبناء التجفيف بدائرة هواء طبيعي) . وبعد التجفيف ، تعرض مساحيق المدافع سواء أكانت أنبوبية أم على شكل شرائط لعملية تصنيف ثانية وذلك لأنها قد تفسد أو يزال لونها عند النقع .

استرداد المذيب من الماء بعد النقع :

إن نقع مسحوق نترو السيللوز يشتمل على استرداد المذيب ، وبشكل أساسي الكحول والذي يمر إلى الماء ، ولذا فمن المفضل استرداد هذا المذيب إن كان محتوى الكحول في ماء النقع ليس أقل من 5 % وباستخدام نظام النقع ذو التيار المستمر والذي يعمل (بالبطارية) على شكل مجموعة .

قد يزداد محتوى الكحول في الماء إلى حد 15 – 20 % ويكون لاسترداد المذيب الذي تم أكثر نفعاً وفائدة . إن عملية النقع مع استرداد المذيب تم الأخذ بها في فرنسا في الحرب العالمية الأولى حيث استخدمت مجموعة متواحدة مؤلفة من ثلاثة أحواض (الشكل 241) يقدم الماء النقي (العذب) المسخن بواسطة حقن البخار إلى داخل الحوض (1) ومن هناك يمر عبر فائض وجهاز حقن إلى الجزء العلوي من الحوض (2) ومن هناك إلى الجزء السفلي من الحوض (3) .

يشحن المسحوق غير المنقوع بطريقة عكسية حيث نبدأ بالحوض (3) ومن هناك بعد انقع إلى الحوض (2) وأخيراً إلى الحوض (1) وبالنقع في درجة الحرارة 50 ْم يستحصل على التراكيز التالية للكحول في الأحواض :

الحوض (1) 2.5 % في الجزء السفلي .

11 % في الجزء العلوي .

الحوض (2) 11 % في الجزء السفلي .

13 % في الجزء العلوي .

الحوض (3) 15 % في الجزء العلوي .

20 % في الجزء العلوي .

إن الماء الذي يخرج من الحوض والحاوي على معدل 18.5 % من الكحول يعاد دورانه من اجل التكرير .

ولقد كان يعتقد أن هذه الطريقة قد تؤدي إلى خسارات كبيرة جداً لثاني فينيل الأمين أكبر من النقع في الماء ذو المروحة الأحادية (وعندما يكون تركيز المحلول أقل من 6% في نهاية الحمام أو التغطيس) إلا أن هذا لم يكن كذلك .

إن خسارات ثاني فينيل الأمين عند النقع بواسطة طريقة المجموعة المتواحدة يكون أقل من 0.01 % بالإضافة إلى أن استرداد الكحول من الماء بعد النقع ، يكون من الضروري كذلك استرداد الإيثر والكحول الذي ينفلت من الحوض كبخار سوية مع بخار الماء (المغلي) وذلك عند النقع بالماء المغلي . فمثلاُ

TABLE 181

Components of gaseous phase	Soaking at 50°C		Soaking at 80°C	
	Start	End	Start	End
Ether (%)	92	85	82	52
Alcohol (%)	5	10	13	32
Water (%)	3	5	5	16

المسحوق الحاوي على 25 % من المادة الطيارة (المجففة مسبقاً فقط وليس المجففة) يعطي التركيب التالي بالنسبة للسائل المتشكل بواسطة تكثيف الأبخرة المنبعثة من حوض النقع (وذلك حسب رأي Bonneud) انظر الجدول (18) وفي هذه التجارب والاختبارات تصل كمية السوائل المتكاثفة من الأبخرة المنبعثة خلال النقع في درجة الحرارة 80° م إلى 2 – 3% والتي تحسب بالاعتماد على كمية المسحوق المستخدمة .

ولاسترداد أبخرة المذيب المنبعثة خلال النقع على الساخن ، يركب للحوض عطاء مسيك سدود للهواء وأنبوب يمكن من خلاله ضبط أبخرة التكاثف ، كما يستحصل على 30كغ من السائل الحاوي على 96 % من الإيثر لكل 700 كغ من المسحوق في الحوض كذلك يستحصل على واحدة أخرى بسعة 4 كغ من السائل والحاوية على 71 % من الإيثر و 16 % من الكحول لكل 100 كغ من المسحوق المنقوع في درجة الحرارة 60 و 80°م وذلك بواسطة تكاثف أبخرة المذيب .

محتوى المذيب المتخلف والرطوبة في المسحوق :

يجب أن يتحرر المسحوق المنتج مع المذيب الطيار منه بشكل شامل وكامل قدر الإمكان . وذلك لأن المحتوى العالي جداً من المذيب المتخلف يكون ضاراً بالاستقرار الباليستي للمسحوق وفي مساحيق نترو السيللوز يجب أن يكون محتوى المذيب المتخلف أقل من 1 % ، وبالنسبة للمساحيق الخشنة (القشور الخشنة ، الشرائط أو الأنابيب) فإن محتواها لها قد يكون عالياً نسبياً بينما يكون منخفضاً نسبياً في المساحيق الناعمة والدقيقة .

كذلك تحتوي المساحيق المعالجة بالهلام على السطح بالكافور على كمية معينة من الكافور غير المرتبط بنترو السيليلوز والذي قد يتطاير عند التخزين أو التسخين. وبعيداً عن المذيب المتخلف فإن مسحوق نترو السيللوز يحتوي على كمية معينة من الماء إما على شكل رطوبة متخلفة المزالة بشكل غير كامل بواسطة التجفيف أو على شكل رطوبة تقدم إلى المسحوق . إن مسحوق نترو السيللوز يكون مسترطباً بكل طفيف وذلك لأنه يحتوي جزئياً على نترو السيللوز الليفي غير الغرواني والذي يكون مسترطباً .

يكون الجزء الغرواني من المسحوق أقل استرطابية إلى أن يحتجز كمية معينة من المذيب المتبقي وبشكل أساسي الكحول والذي كمادة ماصة للماء يزيد من استرطابية كامل الكتلة .

إن استرطابية مسحوق نترو السيللوز يعتمد بشكل أساسي على كامل محتوى النتروجين في نترو السيللوز ولكون الأخير أقل استرطابية ، فإن محتواه من النتروجين يكون أعلى . إن المسحوق المصنوع من نترو السيليلوز بمحتوى نتروجين كامل مؤلف من 13 % من المادة الماصة و 1.0 – 1.5 % من الرطوبة . وبمحتوى نتروجين 12.5 – 13.0 % قد يزداد محتوى الرطوبة في المسحوق إلى 1.5 – 2.0 % ، وهذه الأرقام خاصة بمناخ أوربا الوسطى .

وهي أقل من ذلك الجو الجاف وأعلى في الجو الرطب . وحسب رأي Hansen يمكن شرح الاسترطابية من أجل مسحوق قشيري أو أنبوبي ذو الثخانة

النسيجية التي تزيد عن 0.8 ملم بواسطة الصيغة التالية :

$$Y = \frac{a}{x}$$

حيث a : هي الثابت ، x : هي الثخانة النسيجية لقشور أو أنبوب المسحوق و Y : هي محتوى الرطوبة التي تم تحديد بواسطة التجفيف في الدرجة 80° م لمدة 3 ساعات .

إن مساحيق نترو السيللوز المعالجة بالهلام على السطح بسينراليت centralite ، الكافور أو مركبات النترو تكون أقل استرطابية وذلك لأن طبقة الهلام على سطح تؤلف غطاء غير استرطابي والذي يمنع المسحوق في الداخل من جذب الرطوبة . إن مساحيق نترو السيللوز الحاوية على مركبات النترو العطرية مثل ثاني نترو تولوين (DNT) أو ثاني نترو الزايلين (DNX) يكونان أقل استرطابية ويعطي Davis الأرقام التالية التي تميز استرطابية القطن Pyro collodion الحاوي على عدة مواد :

القطن Pyro collodion	الاسترطابية
5 % من هيدرو السيللوز	2.79 %
10 % من DNX البلوري	2.09 %
10 % من زيت DNX	1.99 %
10 % من DNT البلوري	1.92 %
20 % من DNT البلوري	1.23 %
25 % من DNT البلوري	1.06 %

إن مساحيق نترو جليسرين ونترو ثاني جليكول هي أقل استرطابية (وعملياً هي غير عملية) وذلك لأن هلام نترو جليسرين – نتر السيليلوز أو هلام نترو ثاني جليكول – نترو السيللوز تكون غير استرطابية ولذا السبب فإنه حتى مساحيق نتروجليسرين و نترو ثاني جليكول والتي تحتوي على نترو السيليلوز المنترج بشكل عالي ، والتي تكون جزئياً بحالة ليفية ، هي غير مسترطبة والطرق

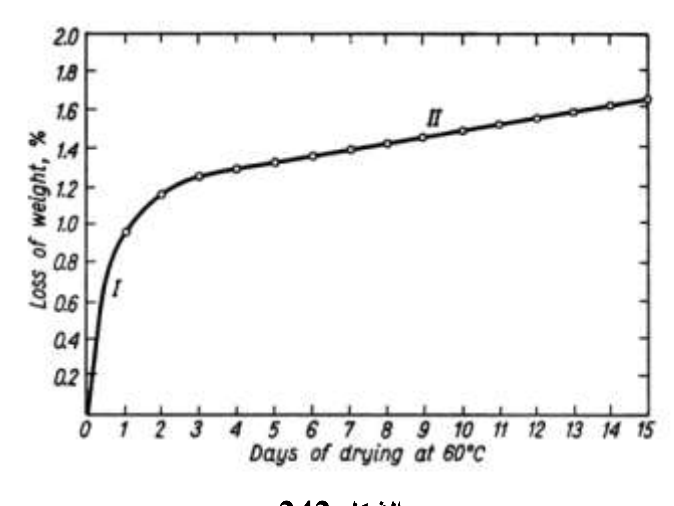
التحليلية من أجل تحديد محتوى الرطوبة ومحتوى المذيب المتخلف هي ذات أهمية بالغة وذلك بسبب التأثير الذي تضفيه هذه الميزات على الميزات الباليستية للمسحوق .

تستخدم العديد من الطرق في بلدان عديدة وخلال الحرب العالمية الأولى يتم تحديد محتوى الرطوبة في مسحوق نترو السيللوز حسب التالي :

في روسيا 6 ساعات تجفيف في الدرجة 100°م .

في فرنسا 4 ساعات تجفيف في الدرجة 60°م .

في الولايات المتحدة الأمريكية 6 ساعات من التجفيف في الدرجة 60°م وتحت ضغط مخفض .



الشكل 242

بحث Vieille في خسارة وزن مسحوق نترو السيليلوز عند التسخين في درجات حرارة تتراوح من 40 إلى 130° م . فقد حصل على منحني مطابق ومماثل الشكل (242) والذي يتألف من جزأين (I) يكون منحدراً جداً و (II) يكون عادة مائلاً بلطف . يتطابق الجزء (I) من المنحني بشكل أساسي مع انبعاث الحرارة والجزء (II) مع انبعاث المذيب المتخلف وبمقارنة الخسارات من المذيب المتبقي في درجات حرارة 110 ، 75 و 40°م , وجد Vieille أن الخسارات المماثلة يستحصل عليها عند تسخين المسحوق لفترات معينة :

لساعات في الدرجة 110° م .

لأيام في الدرجة 75° م .

لأشهر في الدرجة 40° م .

وفي فرنسا أعطت تجارب واختبارات Vieille أساساً من أجل تحديد خسارة الوزن خلال الأربع ساعات الأولى من التجفيف في الدرجة 110°م أي ما يسمى بالإزالة (الحذف) (الفترة I) وكذلك خسارة الوزن خلال الستة عشر ساعة اللاحقة أو ما يسمى معامل الانبعاث (الفترة II) .

إن معامل الانبعاث هو وظيفة (مهمة) محتوى المذيب المتخلف في المسحوق وهو عادة يصل إلى 0.3 – 1.00 % بينما يتراوح محتوى المذيب المتخلف من 1.5 إلى 3.5% كما أن تحديد معامل الانبعاث يعتبر طريقة ملائمة وسريعة وذلك من أجل اكتساب فكرة المحتوى من المذيب المتخلف .

يتحدد كامل المحتوى من المذيب المتخلف بواسطة الإذابة الجزئية لعينة موزونة من المسحوق في مذيب (مزيج من الكحول والايثر) وبإضافة الماء وذلك لترسيب نترو السيليلوز من محلول يكون على شكل نديف مغطى بمادة صوفية ناعمة .

إن وزن هذا نترو السيليلوز يتحدد بواسطة التبخر إلى حد الجفاف وبالإذابة المتكررة بالترسيب بالماء وأخيراً بواسطة التجفيف النهائي .

إن الاختلاف بين وزن عينة المسحوق ووزن نترو السيليلوز هو وزن المذيب المتبقي : ويميز Davis ما يلي :

(1) المحتوى الطيار الكامل (TV) .

(2) الرطوبة الخارجية (EM) والمحددة بواسطة التجفيف في الدرجة 100 لمدة ساعة واحدة .

(3) المذيب المتخلف (RS) المحسوب من اختلاف وتبارين EM – TV = RS .

إن الزيادة في محتوى الرطوبة يؤدي إلى انخفاض في فعالية وحيوية المسحوق

وحسب رأي Vieille فإن معامل الحيوية للمسحوق كما ذكرنا سابقاً تنخفض بمقدار 13 % ويزداد محتوى الرطوبة بمقدار 1 % وفي الأسلحة الصغيرة والمدافع ذات العيار الصغير تقلل الزيادة في محتوى الرطوبة بمقدار 1 % من السرعة الفوهية بمقدار 4 – 5 م / ثا ومن الضغط بمقدار 50 – 70 كغ / سم^2 .

وفي مناخ أوربا الوسطى يتحدد محتوى الرطوبة بواسطة التجفيف في الدرجة 60° م لمدة 4 ساعات وذلك كيلا تكون ثابتة ضمن الحدود1 – 2 % . إن تحديد محتوى الرطوبة ضمن شروط أكثر قساوة فإن الرقم يكون أعلى .

المعالجة السطحية بالهلام :

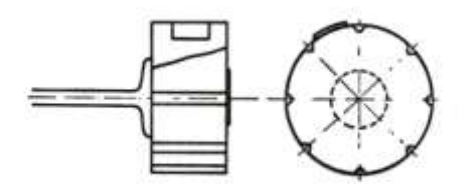
لقد جرت محاولات عديدة لتحسين الميزات الباليستية للمساحيق ذات الحبيبات الناعمة (القشيرية أو الأنبوبية) الخاصة بالبنادق وذلك بواسطة تغطية الحبيبات بالطبقة التي سوف تحترق يبطئ أكبر من الجزء الداخلي من الحبيبة . إن مثل هذه الحبيبات سوف تعطي تأثيراً قذيفياً أفضل (وسوف تكون أكثر تقدماً واستمرارية) لأنه بعد مرور فترة زمنية معينة من الاحتراق ، سوف يقل وينخفض سطح القشور، والمعدل العالي للاحتراق سوف سيهّل الاحتفاظ بضغط ثابت . وبداية جرت محاولات لتغطية حبيبات المسحوق بصمغ أو هلام ، حيث يترك محلول مائي من هذه المواد طبقة من المادة Phlegmatizing عند التجفيف . وعملياً فإن المساحيق من هذا النوع تعطي إلى حد ما تأثيراً باليستياً أفضل (وقد كانت أكثر تقدماً وتزايداً) على الرغم من أن أفضل النتائج المرغوبة يستحصل عليها بواسطة معالجة سطح الحبيبة بالهلام ، بالسينترلايت ، الكافور أو DNT وبما أن مسحوق نترو السيليلوز يحتوي على كمية لا بأس بها من الأنسجة فإن البارود غير المعالج بالهلام والذي يغطي الحبيبات بمذيب غير طيار يعطي طبقة سطحية ذات احتراق بطيء ومعالجة بالهلام بشكل كامل . ينخفض تركيز المذيب بشكل تدريجي كلما اتجهنا نحو داخل الحبيبات ، حيث يزداد معدل الاحتراق مع احتراق الطبقات الخارجية .

تترافق دوماً المعالجة السطحية بالهلام بعملية صقل للحبيبات بكمية صغيرة

من الغرافيت ، كما أن أمد ودرجة حرارة المعالجة بالهلام تعتمد إلى حد كبير على نموذج ونمط عامل المعالجة بالهلام . إذ أنه مع عوامل المعالجة بالهلام القوية يتم اختصار العملية وتنخفض درجة الحرارة فمثلاً عند استخدام الكافور (الأقوى يستخدم عامل المعالجة بالهلام) قد يحتفظ بدرجة الحرارة عند 30 – 35°م بينما مع سينتراليت يجب أن تكون 50 – 55°م ومع DNT (وهو أضعف عوامل المعالجة بالهلام المستخدمة) تكون درجة الحرارة 80 – 90°م.

صقل مسحوق البندقية :

يجب تعريض مسحوق البندقية الأنبوبي أو القشيري للمعالجة السطحية بالهلام وللتغطية بالغرافيت ، وعادة ما يسمى هذا بالصقل ويؤلف أدق عملية في عملية التصنيع (من أجل العيارات من 7.6 – 20 ملم) . عادة يتم الصقل في اسطوانات نحاسية أو من النحاس الأصفر وقد تكون أسطوانية الشكل وبمحور أفقي ومزود بفتحة من أجل التفريغ والشحن وبفتحة أخرى من أجل تأمين المحاليل وتجفيف المسحوق بشكل مسبق (الشكل 243) .



الشكل 243

إن الاسطوانات من أجل تصنيع Dragrèes المستخدمة في الصناعات الصيدلانية وصناعات Confectionary قد يتم تبينها الشكل (244) بعض نماذج أجهزة Clrageès المزودة بأغلفة تسخين التي تحيط وعاء الصقل تجعل من الممكن الحصول على درجة حرارة أعلى في الداخل (تصل إلى 50 – 80°م) .



الشكل 244

إن داخل الاسطوانات يضلّع (يصنع على شكل مضلّع) والذي يعزز تأثير الصقل وذلك بجعل المسحوق يرتفع إلى الأعلى عندما تدور الاسطوانة . تتراوح سعة الاسطوانة من 100 – 300 كغ من المسحوق وتبلغ السرعة الدورانية تقريباً 30 دورة لكل دقيقة . يتم الصقل عادة حسب التالي : يوضع المسحوق المنقوع والمجفف في داخل اسطوانة مع الغرافيت (0.01 % وزناً من المسحوق) .

إن وجود الغرافيت منذ بداية العملية يزيد من موصلية المسحوق ويمنعه من تراكم الكهرباء الساكنة وبهذا تقل إمكانية حدوث حوادث خلال الصقل . بعد القيام بالصقل " الجاف " الأولى لعدة دقائق ، يقدم محلول كحولي من إعادة المعالجة بالهلام إما بالسينترلايت (كما سنذكر لاحقاً) (3 % بالنظر لوزن المسحوق) أو الكافور (1.5 – 2 %) عبر فتحة في الجدار الجانبي من الاسطوانة وعادة تحقن هذه المواد على شكل 10 – 20 % من المحلول الذي يرش بهواء مضغوط . يجب أن يكون للمحلول درجة حرارة تبلغ 50° م وذلك عندما يستخدم السينترلايت أو الدرجة 30 – 35° م عندما يستخدم الكافور ، ومع السينترلايت يجب ألا تتجاوز درجة حرارة المسحوق في الاسطوانة 40 – 50° م ومع الكافور تبلغ درجة الحرارة 25 – 30° م . قد يستحصل على درجات الحرارة هذه بواسطة الاحتفاظ بدرجة

حرارة عالية بشكل كافي في المكان (البناء) حيث تحدث عملية الصقل . يجب أن تكون الحرارة الأخيرة منخفضة بمقدار بضع درجات أقل من درجة الحرارة المطلوبة داخل الاسطوانة وذلك لأن درجة الحرارة لمحتوى الاسطوانة تكون إلى حد ما أعلى من درجة الحرارة المحيطية .

يقدم المحلول إلى داخل الاسطوانة والتي تغلق بغطاء وتترك لتعمل لمدة ساعة أو أكثر ، بعد ذلك يفتح الغطاء الجانبي ليسمح بالكحول بالتبخر بشكل تدريجي وبالتالي للتوصل إلى تجفيف المسحوق مسبقاً بشكل تدريجي ، وخلال العملية الأخيرة ، تضاف كمية صغيرة من الغرافيت بحيث يصل المحتوى الكامل إلى 0.25 – 0.3 % .

إن تبخر الكحول من الاسطوانة قد يتحد مع استرداد هذا المذيب ولذا السب فإن الغطاء لا يزال ولكنه يوصل بقناة تقدم الضغط المخفض داخل الاسطوانة والمذيب المسحوق بهذا الشكل بعد ذلك يسترد إما بواسطة التكاثف أو بالامتزاز.

تستمر كامل عملية الصقل لمدة 4 – 20 ساعة وذلك بالاعتماد على الطريقة المستخدمة ، كما يجب تفحص كفاءة وفعالية الصقل بواسطة الكثافة الظاهرية التي تصل إلى حوالي 0.700 قبل الصقل و 0.800– 0.900 بعد الصقل . وفي بعض المصانع تضاف شحنة من الكرات الخشبية تساوي 3/1 الشحنة من المسحوق وذلك عند صقل المسحوق القشيري . تسرّع الكرات من التنعيم السطحي (قشور المسحوق ولاكتساب الكثافة الظاهرية المطلوبة . وهي كذلك تمنع من تشكل حبيبات المسحوق على شكل أقراص وكتل وذلك بواسطة محلول المعالجة بالهلام .

وهناك تعديلات عديدة لعمليات الصقل فمثلاً تتم بتقديم سنتراليت أو الكافور بدون مذيب أو على شكل مستحلب مائي ساخن (بدرجة 80°م مثلاً) وهذه هي المرحلة الأخيرة من الصقل وذلك بالاعتماد على تطاير الماء .

إن استخدام اسطوانة مائلة بغلاف تسخين يسرع من تبخر الماء أو المذيب . وبعد الصقل ينقع المسحوق لفترة قصيرة (4 – 8 ساعات) في درجات حرارة

تتراوح من 50 – 80 ° م وبعد ذلك يجفف ، وهذه العلمية ذات أهمية بالغة فهي تبعد عن المسحوق أي زيادة من عامل المعالجة بالهلام والذي يكون غير مرتبطاً (غير مقيداً) بنترو السيليلوز .

وبهذا يستقر محتوى عامل المعالجة بالهلام في المسحوق ، وإن لم ينقع بعد الصقل ولكنه يجفف ، فإنه قد يغير من ميزاته القذيفية عند التخزين ، وعملياً قد يكون هناك انخفاضاً في السرعة الفوهية وزيادة في الضغط أي أن المسحوق يصبح أكثر تقدماً وتزايداً وذلك لأن الزيادة من مادة المعالجة بالهلام غير المرتبطة بنترو السيليلوز الموجود في المسحوق غير المنقوع يتغلغل في داخل الطبقات الأعمق من المسحوق عند التخزين .

وفي بعض البلاد مثل الولايات المتحدة الأمريكية يستخدم DNT من أجل التغطية السطحية لمسحوق البندقية الأنبوبي وذلك بدلاً من الكافور أو سينتراليت . يتم صقل بوجود الماء في درجة حرارة 80 ° م أي انه فوق درجة انصهار DNT . وبينما تستمر عملية الصقل ، يزال الماء بواسطة التبخر تحت ضغط مخفض ، ويبقى DNT على سطح أنابيب المسحوق .

كانت عملية الصقل عملية خطرة ، حتى تم تأريض كل الاسطوانات وخطوط الأنابيب التي تزود المحاليل الكحولية بشكل حذر وحريص وقبل أن يتم الأخذ بهذه الإجراءات الاحتياطية ، حدثت عدد من الحوادث خلال عملية الصقل ، يجب أن يخضع المسحوق المنقوع والمجفف بغربلة نهائية لتنفصل حبيبات المسحوق عن الغبار .

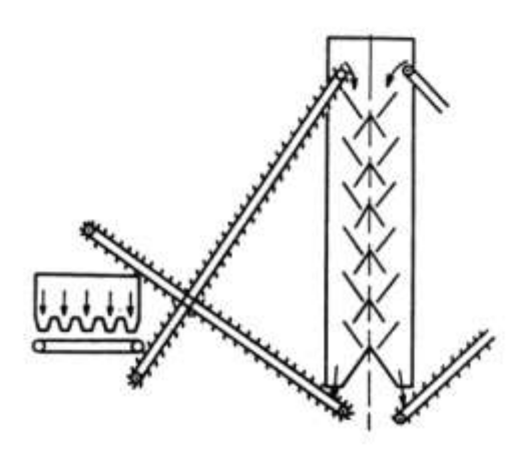
إنهاء المسحوق :

في عملية إنهاء المسحوق هناك عمليتين : الخلط والترطيب .

الخلط : تهدف هذه العملية إلى الحصول على كمية كبيرة ومتجانسة من المنتج تصل إلى 5000 – 50.000 كغ ينتج المسحوق على شكل عجنات صغيرة (في عجانة بسعة 60 كغ ومن مكبس تنبثق كميات صغيرة) ولذلك فإنه من الصعب

الحصول على منتج مطابق ومماثل في كل مرة ، وذلك بسبب الانحراف الضئيل في وزن CP_1 ، CP_2 في إضافة المذيب ، ثاني فينيل الأمين . . . الخ . وفي مراحل لاحقة من العملية يزداد حجم العجنات (الدفعات) المتناسقة وتصل إلى كمية مطابقة لـ سعة حوض النقع أو المجفف ، كذلك يستحصل على كميات كبيرة بهذه الطريقة .

وفي مساحيق البندقية ، تعتبر شحنة اسطوانة الصقل التي تصل إلى 300 كغ من المسحوق متجانسة ومتناسقة بشكل مقبول وبالنسبة للمساحيق التي تتطلب دقة عالية في التصنيع (مساحيق البندقية المصقولة) تحد الميزات القذيفية من أجل محتويات كل شحنة من شحنات اسطوانة الصقل وتمتزج محتويات كل الاسطوانات بالاعتماد على مبدأ أن المساحيق ذات الميزات القذيفية يعطي مزيجاً بميزات مطابقة للمتوسط الحسابي .



الشكل 245

يمكن ضبط الميزات القذيفية لمساحيق المدافع العادية بسهولة كبيرة ، لذا فإن ميزات الدفعات المنفردة المعدة من أجل الخلط لا تفحص .

هناك استثناءات عندما يبدأ التصنيع ثانية بعد فترة انقطاعات طويلة أو عندما يبدأ تصنيع نموذج جديد من نترو السيليلوز أو عندما يكون هناك شكوك حول كمية الإنتاج لسبب أو لآخر . في هذه الحالات ، كل دفعة مصنعة (مثل شحنة

كل مجفف) تعرض لاختبارات قذيفية . وبعد ذلك تمزج حسب القاعدة الموضحة أدناه ، تعتمد طريقة الخلط على كون المسحوق حبيبياً (قشور أو أنابيب قصيرة) أم مسحوق شريطياً (أو أنابيب طويلة) .

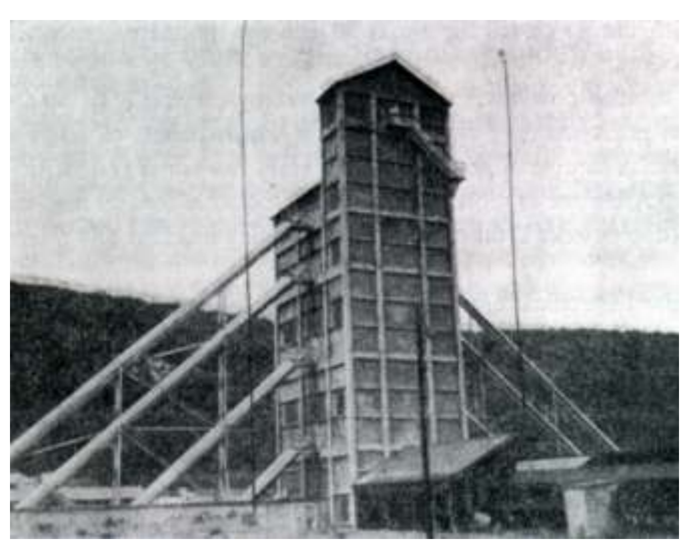
في الحالة الأولى (مسحوق المدفع أو مسحوق حبيبات البندقية) يكون الخلط سهلاً وبسيطاً ومشابهاً لخلط المسحوق الأسود كما ذكرنا سابقاً ، وفي الولايات المتحدة الأمريكية تستخدم وحدة تشغيل مستمرة مؤلفة من برجين من أجل الخلط، تحتوي الأبراج على سلسلة من المداخن أو الأقمعة موضوعة فوق بعضها البعض كما في الشكل 245 . وينقل المسحوق من عدة أبنية تجفيف إلى القمع العلوي . ويجري بشكل متتابع عبر كل الأقمعة ويمتزج بشكل جزئي



الشكل 246

وبسيط على ناقل يحمله إلى الجزء العلوي من مجموعة أخرى من الأقمعة (مفردها قمع) ، حيث يتكرر الإجراء ثانية ، يجري المسحوق باتجاه الأسفل ويخلط مرة أخرى ، ويسقط على ناقل ويحمل إلى الجزء العلوي من المجموعة الأولى من الأقمعة وهكذا ، بعد ممرات عديدة ، يخلط المسحوق بشكل كافي وفعال وهناك منظر عام لبناء الخلط في الشكل 246 و 247 .

يمكن خلط المسحوق الشريطي أو المسحوق الأنبوبي الطويل بواسطة اليد ، وذلك حسب الطريقة التالية : توضع أكياس من المسحوق مأخوذة من أبنية تجفيف مختلفة حول قماش يصب عليها العمال الشرائط أو الأنابيب ويُمزج بواسطة مسك الأطراف الأربعة للقماش ، ويخلط المسحوق بهذه الطريقة ويسكب في أكياس وتكرر العملية ثانية .

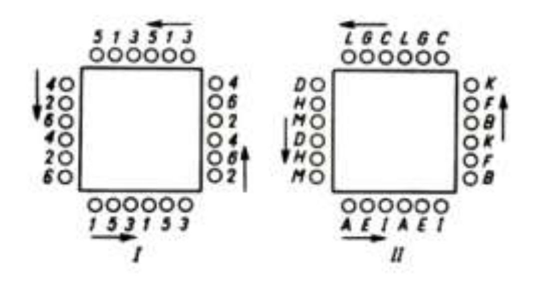


الشكل 247

ويوضح الشكل 248 ترتيباً معيناً لعمليات الخلط ويمثل الرسم البياني (1) النظام والترتيب الذي توضع فيه الأكياس من الوحدات (6) (المجففات) من أجل الخلط والرسم البياني (II) يوضح الموقع النهائي للأكياس .

يسير العامل على طول كل جانب ن جوانب المستطيل وذلك كما هو موضح بواسطة الأسهم ويفرغ الأكياس كل حسب دوره ، بعد أن يتم الخلط على القماش ترطب المحتويات في أكياس يشار إليها بالحرف A في الشكل المبين أدناه .

والمرحلة الثانية من الخلط على القماش يعطي دفعة جديدة ذات تناسق أكبر أو أصغر ويشار إليها بالحرف B . وبعد أن توضع محتويات كل الأكياس حول القماش وبعد أن تخلط تكرر عملية الخلط بالأكياس A , B ... الخ ، مرات عدة حتى يستحصل على منتج متناسق ومتجانس بشكل كافي .



الشكل 248

الترطيب :

بعد النقع والتجفيف يحتوي المسحوق عادة محتوى رطوبة أقل من محتوى المسحوق المطلوب حسب المواصفات القياسية ويجب أن يرطب . إن الترطيب مثل الخلط والمزج تعتمد على فيما إذا كان المسحوق على شكل حبيبات ، شرائط أو أنابيب طويلة .

إن أبسط طريقة للترطيب المسحوق الحبيبي تتألف من شحنة في أسطوانة دوّارة وحقن كمية محسوبة من الماء عليها ، وذلك بالتوافق مع التحديد التحليلي لمحتوى رطوبة المسحوق . وبعد تدوير المسحوق وإغلاق الغطاء لمدة 30 دقيقة يصبح محتوى الرطوبة في المسحوق متناسقاً ومتجانساً .

عادة يرطب المسحوق الشريطي أو الأنبوبي بوضعه في غرفة إما فوق رفوف أو على حوامل تقف على الأرضية والتي توضع عليها أوعية من الماء أو أن يسكب و يُراق الماء .

تؤخذ عينة من الماء كل بضعة ساعات ويتحدد محتواها الرطب ، وبعد انقضاء يوم أو يومين وعندما يصل محتوى الرطوبة إلى المواصفات القياسية يؤخذ المسحوق من آلة الترطيب ويسكب في صناديق مختومة .

إن المواصفات العالمية تسمح لمحتوى الرطوبة أن يتراوح ضمن حدود معينة ، وهذا يمكن المنتج من بعيد تنظيم محتوى الرطوبة للحصول على الميزات القذيفية المطلوبة واللازمة . إن كان المسحوق حيوياً وفعالاً جداً فإن الحد المنخفض من الرطوبة يكون مفضلاً . وعند تحديد محتوى الرطوبة تجب ملاحظة القاعدة العملية

التالية ، وفي مسحوق البندقية ، تقلل الزيادة من محتوى الرطوبة بمقدار 0.01% من السرعة الفوهية Vo بمقدار 4 – 5 م / ثا ومن الضغط بمقدار 50 – 70 كغ / سم^2 . وفي مسحوق المدفع تكون الاختلافات والتغيرات في الميزات القذيفية أصغر وتعتمد على نمط المسحوق وعلى عيار المدفع (البندقية) .

معالجة المنتجات المتخلفة :

هناك نموذجين أساسين من المنتجات المتخلفة :

(A) المنتجات المتخلفة من المسحوق غير المنقوع .

(B) المنتجات المتخلفة من المسحوق المنقوع .

إن استخدام هذه المواد يختلف من حيث المبدأ حيث يعادل الأول إلى العجانة بينما الأخير وكقاعدة عامة لا يعاد دورانه أبداً حسب طريقة تصنيع المسحوق العادية وعادة يُدرك أن المسحوق المنقوع يجب ألا يضاف إلى عجينة المسحوق وذلك لأنها تقلل من استقرارية المسحوق الكيماوي باستثناء حالة استخدامه مباشرة .

إن المنتجات المتخلفة (A) المشتقة من مراحل متعددة من مراحل تصنيع المسحوق والتي تسبق النقع هي : الخردة (القصاصة) التي تؤلف مخلفات العجينة الناتجة عن العجانات والنواقل .

(2) الخيوط والشرائط غير الحادة أو الأنابيب المنبعثة من المكبس .

(3) الأقراص ز\اوالكتل المتبقية في المكبس بين قاع كباس المكبس وقالب السبك .

(4) القشور أو الشرائط أو الأنابيب ذات الأبعاد غير القياسية أو الأشكال غير القياسية ، والتي تصنف بعد التقطيع ، وهي إما أن تكون غير مجففة أو أحياناً مجففة (عندما تصنف بعد التجفيف تنتج الكثير من المواد (2 و4) من المسحوق ذو الأبعاد الصغيرة ، وتعالج هذه المنتجات بواسطة إذابتها في مزيج من الكحول والايثر ، وبواسطة عجنها على شكل عجينة ومن ثم ترشيحها في نكبس هيدروليكي لأبعاد الشوائب الميكانيكية وإضافتها إلى كتلة المسحوق الجديدة في

العجانات .

بما أن المنتجات في (1) و (2) تحتوي على كمية لا بأس بها من المذيب (60 – 100%) فإنها تحمّل مباشرة في العجانة مع المذيب وتعجن لمدة 1 – 2 ساعة وترشح في مكبس الذي يستبدل فيه قالب السبك بصفيحة فولاذية ذات فتحات دائرية بقطر 1 ملم تقريباً ، وبما أن هناك كمية أقل من الإيثر في المذيب المتخلف في المسحوق من الإيثر المستخدم بشكل أولي من أجل تصنيعه ، فإن المذيب المضاف إلى المنتجات المتخلفة يجب أن يكون غنياً بالايثر (ما يقارب 70 % وزناً من الإيثر و 30 % وزناً من الكحول) .

تستغرق المنتجات المتخلفة (4) وقتاً أطول للإذابة وذلك لأنها تحتوي على مذيب نتخلف أقل (20 – 30 %) تسكب في علب وصفائح مغلقة بشكل محكم (على دفعات بوزن 30 – 35 كغ) وتغمر بالمذيب ، بحيث تتراوح كميته الكاملة من 100 – 150 % يجب أن يكون المذيب غنياً بالايثر (70 – 75 % وزناً من الإيثر و 25 – 30 % وزناً من الكحول) بالنسبة للمنتجات المتخلفة (1 و 2) وبعد أن يسكب المذيب ، تختم العلب والصفائح وتقلب بزاوية 90° كل 15 أو 30 دقيقة لمدة 2 – 4 ساعة . وكلما كانت شرائط وأنابيب المسحوق ثخينة ، كلما استغرقت وقتاً أطول كي تذوب ، بعد ذلك تقلب الصفائح رأساً على عقب وبعد ذلك ببضع ساعات تعاد إلى الوضع الطبيعي . ومع المساحيق ذات الحبيبات الناعمة (ثخانة النسيج تبلغ 0.5 – 1.5 ملم) تنقل محتويات هذه العلب بعد مرور عدة ساعات إلى العجانات لتقديم كتلة متجانسة ومتناسقة ومع المساحيق ذات الحبيبات الخشنة ، تتطلب إذابة المادة المتخلفة وقتاً يتراوح من 4 إلى 10 أيام أو أكثر من ذلك ، فمثلاً بثخانة نسيجية 3ملم يكون الزمن اللازم 4 أيام بينما بثخانة نسيجية 7 ملم فإنها تزداد إلى 20 يوماً . وبعد أن تمزج في عجانات ، ترشح العجانة وتضاف إلى العجينة العادية في العجانات . مبدئياً تعالج المنتجات المتخلفة (3) بنفس طريقة المنتجات المتخلفة (4) على الرغم من أنها تحتوي كمية كبيرة من المذيب والسبب في هذا هو أن الكتل (الأقراص) تكون

ثخينة ولذا فهي تذوب ببطء ولتسريع العملية قد تقطع الأقراص أو الكتل إلى عدة قطع من أجل وضعها في علب وصفائح .

إن كمية مخلفات المصنع الناشئة أثناء التصنيع ومن 20 إلى 90 كغ من المنتجات المتخلفة قد تضاف لكل 100 كغ من نترو السيليلوز الحديث . وبشكل طبيعي يجب أن تكون المنتجات المتخلفة المضافة إلى المسحوق الحديث محتوى ملائماً من النتروجين واستقراراً كاملاً .

تستخدم المواد المتخلفة عن المسحوق المنقوع بشكل أساسي من أجل الاختبارات القذيفية الأولية ويمكن أن تتحول كذلك إلى نماذج ذات قيمة من المسحوق وتخصص من أجل الاستهلاك السريع (مساحيق التمارين أو الأعمال الرياضية) . مثل هذه المساحيق تعالج بالمذيب بنفس الطريقة التي تعالج فيها المنتجات المتخلفة (4) على الرغم من أنها تتطلب وقتاً أطول كي تذوب وتنحل، وهكذا فإنه خلال الحروب العالمية عندما تم استهلاك المساحيق بسرعة ، فإن المنتجات المتخلفة المنقوعة استخدمت لهذا الغرض .

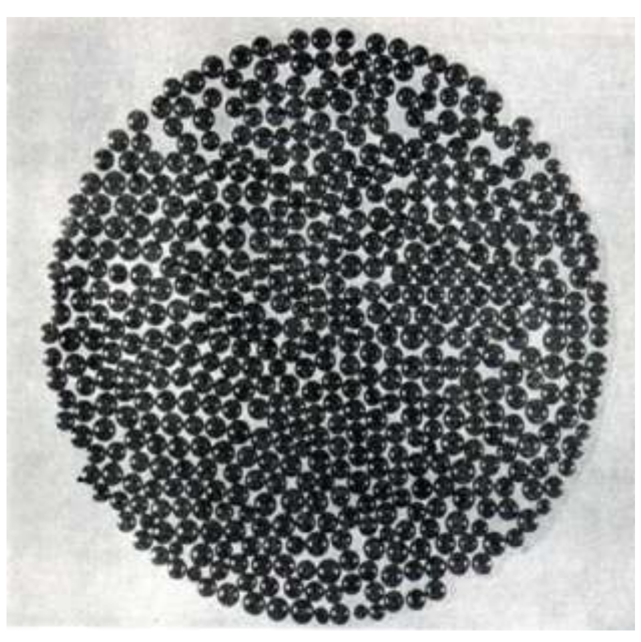
استقرار المسحوق غير المستقر :

إن لم ينحرف استقرار المسحوق بشكل كبير عن المقياس المطلوب ، فإنه قد يحسّن بواسطة نقعه في محلول كحولي من ثاني فينيل الأمين ، ولهذا الغرض ، يوضع المسحوق في اسطوانات ويملأ بمحلول ثاني فينيل الأمين ، يختم ويترك ليتوقف لمدة عدة أيام .

إن تركيز ثاني فينيل الأمين يجب أن يكون عند حد لا تكون عنده كامل كميته أعلى من 0.5 – 1.0 % من وزن المسحوق . مثل هذه الطرق توصي باستخدام محلول كحولي مع إضافة صغيرة من الإيثر مثل جزء واحد من الإيثر لكل خمسة أجزاء من الكحول . يؤدي الإيثر بجزء من نترو السيليلوز لأن يتضخم ويزداد وبذلك يسهل تغلغل محلول ثاني فينيل الأمين في الشرائط والأنابيب ، كما يجب ألا يستخدم بكمية تؤدي بنترو السيليلوز أن يذوب .

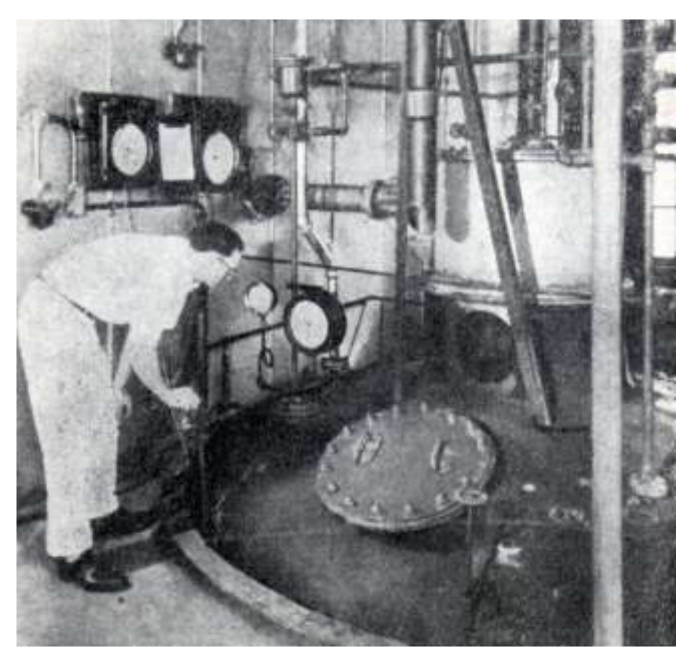
المسحوق ذو الحبيبات الكروية :

ما بين عامي 1936 و 1940 قدم Olsen طريقة من أجل تصنيع مسحوق نترو السيليلوز على شكل كرات ذات شكل متناسق (الشكل 250) وقد ذكر Olive كذلك طريقة التصنيع القائمة في .Western Cartridge Co ، قسم Olin Industries في East Alton ، Illinois في الولايات المتحدة الأمريكية، وهناك تمثيل بياني للعملية موضح في الشكل 249 ، حيث يتم إقرار نترو السيليلوز الحاوي على حوالي 13.45 % من N في مرجل ، ويقطع في ضارب ويقدم تحت الماء إلى وحدة تقطير (1) بمحراك والحاوي على خلات الايثيل مع كمية صغيرة من ثاني فينيل الأمين الشكل 251 .



الشكل 250

كذلك يضاف كربونات الكالسيوم . إن وجود الماء ليس مضراً عند إذابة نترو السيليلوز في خلات الايثيل . كما يبقى ثاني فينيل الأمين بحالة مذيب عضوي (خلات الايثيل) وبهذا تُعدّل المنتجات الحمضية المذابة في خلات الايثيل بينما يبقى كربونات الكالسيوم معلقة بحالة مائلة ويعدل الحمض المشتق من نترو السيليلوز وإمراره من الحالة العضوية إلى الحالة السائلة .



الشكل 251

وبهذا تكتمل عملية تعديل المنتجات الحمضية في نترو السيليلوز والاستقرار النهائي لنترو السيليلوز ويدعي Olsen أنه بسبب هذا لا يكون هناك حاجة لاستخدام نترو السيليلوز المستقر بشكل كامل وذلك لأن نفس العملية قد تتقدم بشكل سريع وبنجاح متساوي مع نترو السيليلوز الذي لا يكون مستقراً في المراجل .

بعد أن تمزج المحتويات لمدة 0.5 ساعة ، يضاف محلول من مادة غروانية واقية (الصمغ العربي أو النشاء) لضمان تجانس وتناسق المستعلق . بعد ذلك تحرك المادة بشكل عنيف حتى تتشكل كرات صغيرة ، ومن تلك اللحظة يختلف الإجراء بالاعتماد على فيما إذا كان المطلوب هو كرات مسامية ، ذات احتراق سريع أم كرات كثيفة وذات احتراق بطيء . بالحالة الأولى يقطر خلات الايثيل بسرعة بواسطة خفض الضغط في وحدة التقطير . وخلال التقطير تتقسى الكرات إلا أنها يجب أن تبقي على شكلها .

وإن تم تقطير المذيب بسرعة كبيرة ، فإن الحبيبات تصبح متطاولة ، أما

التقطير فإنه يجب أن يكون عند حد معين يتبخر عنده المذيب من سطح الحبيبات بشكل أسرع من الحد الأدنى الذي تحرك عنده من داخل السطح . لذا يجب أن يكون التقطير بطيئاً بداية وأسرع بعد ذلك كلما اتجهنا نحو النهاية وذلك عندما يتكون شكل السطح القاسي للحبيبات ، وبما أنها تحتوي الكثير من الماء لذا فإن التجفيف الذي يكون العملية التالية لعملية التصنيف ، يجعلهم مسامية .

ولكن إن تم إزالة ماء الكرات قبل عملية التقسية ، أي قبل تقطير المذيب ، فإنه يكون لها كثافة عالية ، ولإزالة مائهم يقدم بعض من سلفات الصوديوم إلى داخل الجهاز . وبسبب الضغط الجوي التناضحي العالي للمحلول المائي الذي يحيط بالكرات فإنه يتحرك الماء منهم إلى المحلول وبهذا إزالة الماء تضبط درجة إزالة الماء بواسطة تغيير الزمن ، درجة الحرارة وتركيز سلفات الصوديوم .

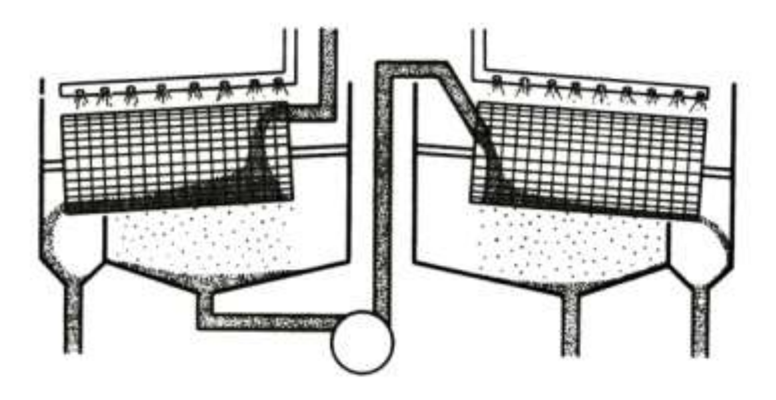
يتم تقطير خلات الايثيل إما بواسطة خفض الضغط في الجهاز أو بواسطة رفع الحرارة إلى الدرجة 77°م (درجة غليان خلات الايثيل تحت ضغط جوي).

تتألف وحدة التقطير (في الوعاء 2) من طبقة من خلات الايثيل مع الماء وطبقة من الماء التي تذاب فيها 8 ٪ من خلات الطبقة المائية لاسترداد المذيب وعلى كل حال فإن 95٪ من خلات الايثيل تسترد من ناتج التقطير ويُعاد دورانها من أجل التصنيع .

بعد أن تبرد الكرات في الحمأة ، فإنها قد تغطى بنترو جلسيرين ، ولهذا السبب فإنها تعالج بمستحلب من نترو جلسيرين المذاب في التولوين وباستخدام نتروجلسيرين إلى ما يزيد عن 15٪ وزناً من المسحوق وبالتسخين عند ضغط مخفض يقطر التولوين ، تاركاً محلولاً صلباً من نترو السيليلوز في نتروجلسيرين المترسب كطبقة على سطح الكرات .

قد يغطى هذا السطح بعد ذلك بسنتراليت ويستخدم بطريقة أي على شكل مستحلب مذاب في مذيب لا خلوط بالماء والذي منه نترو السيليلوز غير ذواب أي في التولوين ، وإن توجب أن يكون المسحوق ذو الحبيبات الكروية مسحوقاً ذو أساساً مضاعفاً وبمحتوى عالي نسبياً من نترو جلسيرين يقدم عادة في المرحلة

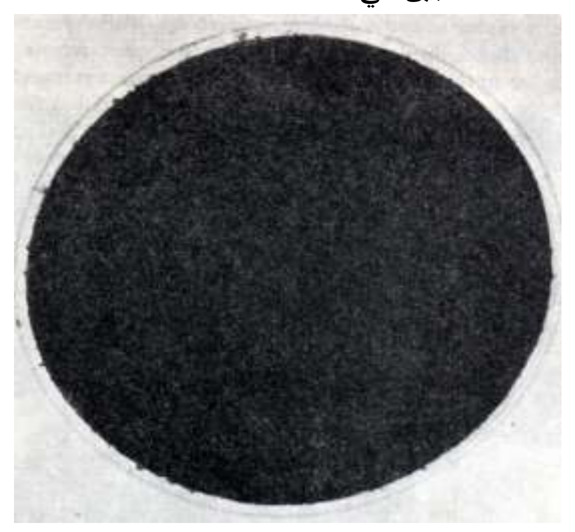
الأولى من التصنيع مع مذيب خلات الايثيل . ويشكل هذا محلولاً من نترو السيليلوز وثاني فينيل الأمين في نترو جلسيرين وخلات الايثيل ، والإجراء اللاحق المذكور أعلاه ، أي أن خلات الايثيل يمتزج بسعة في الكرات ويزال مائه وبتقطر المذيب . تستغرق كامل العملية من الإذابة إلى نهاية التحبيب حوالي 16 ساعة لكل دفعة مؤلفة من 3000 كغ . ينقل الملاط المائي من الحبيبات المنتجة بهذه الطريقة إلى صهريج التخزين (3) وتبقى هناك حتى ينظر (يبت) التقرير المخبري باستقرار المنتج . وإن أظهر هذا أن الكرات لها أبعاداً غير صحيحة فإنها تُفصل عن الماء وتعاد كي تذاب ثانية في خلات الايثيل ويعاد دورانها وإن كان التقرير المخبري مقنعاً ، فإن الكرات في الملاط تصنف بواسطة ضخ الملاط فوق تعاقب من الغرابيل ذات النموذج الأسطواني ، الدوارة والمرشوشة بالماء ويعطي الشكل 252 فكرة عن تصميمهم ونموذجهم .



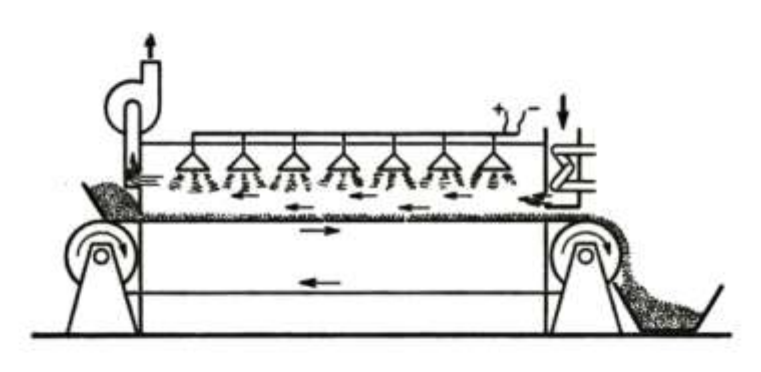
الشكل 252

توجه بعد ذلك الكرات المصنفة إلى صهاريج التخزين (5) التي يضخ منها الملاط إلى وحدة التقطيع (6) والتي تغطى فيها الكرات بعامل معالجة بالهلام ، وعادة يكون ثاني بوتيل أو فثاليت ثاني الفينيل مع أو بدون إضافة الكارباميت (سينترااليت) . وسابقاً كان سينترااليت يستخدم لوحده من اجل التغطية ، تقدم مادة المعالجة بالهلام إلى وحدة التقطير كمستحلب ، إن نسبة الماء إلى المسحوق في وحدة التقطير هي 3 لتر من الماء لكل 1 كغ من المسحوق . تقدم البخار إلى

داخل غلاف التسخين وتحرك الشحنة ببطء وذلك حتى تتغلغل المادة التي تحول الهلام إلى العمق المرغوب . ولتغطية دفعة بوزن 5000 كغ تستغرق 4 –5 ساعات ، تفصل الحبيبات المغطاة عن الماء على مرشح خوائي (7) وهناك مقطع عرضي للحبيبات المغطاة مبين في الشكل 235 .



الشكل 253

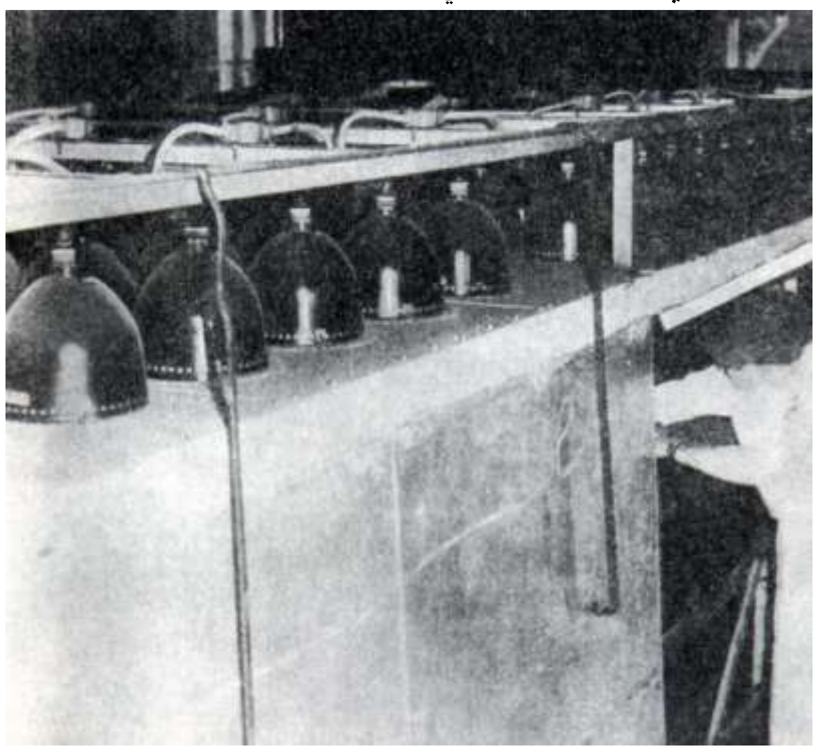


الشكل 254

وبعد الترشيح حوالي 8 ٪ من الماء تبقى في المسحوق ، يجفف المسحوق الرطب على ناقل في مجفف نفقي مزود بمصابيح ذات أشعة تحت الحمراء (8) . إن الناقل هو حزام متنقل مصنوع من المطاط والكنفا بعرض 48 إنش وبطول 80 قدم (الأشكال 254 و 255) تتألف جدران النفق من صفائح معدنية خفيفة

مركبة وممغنطة لتغيير عند حدوث الانفجار .

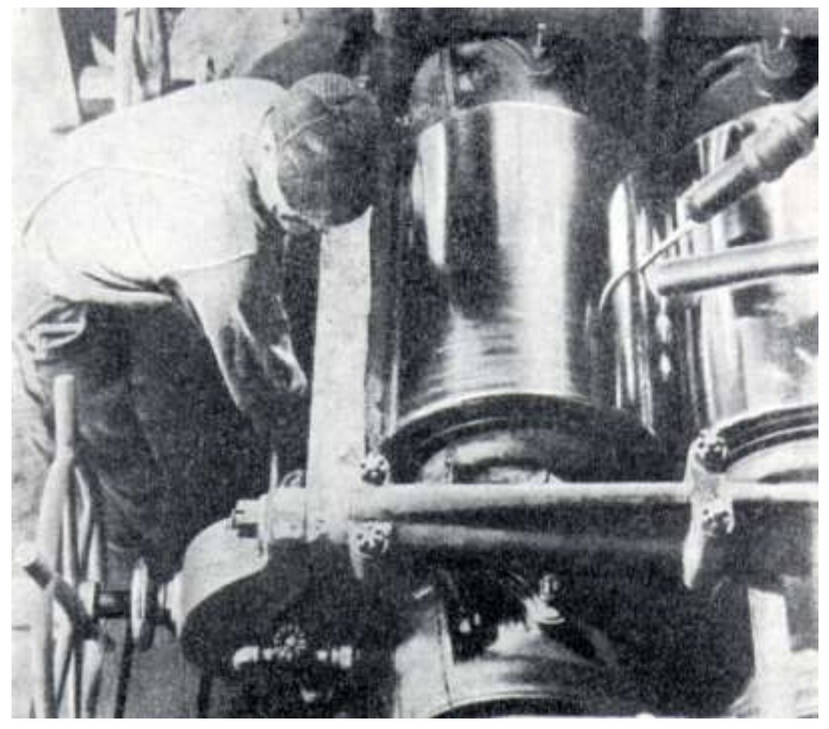
يُوضع مئة وأربعون مصباح ذو أشعة تحت الحمراء استطاعة كل واحد منهم 250واط وترتب في 28 نسق يتألف كل نسق منها من 5 مصابيح ، وهذه المصابيح يباعد بينها بشكل قريب عند النهاية الرطبة أكثر مما يباعد بينها عند النهاية (الطرف) الجاف . وتوضع على ارتفاع 8إنش فوق قاع (قعر) المسحوق . ويجري تيار ضعيف نسبي من الهواء مضاء لاتجاه حركة المسحوق



الشكل 255

يلقم المسحوق الرطب مباشرة إلى الحزام من القادوس الحاوي على محراك (قلاب) ويتم التجفيف عند معدل 140 ليبره (53 كغ) لكل مجفف في كل ساعة وعند درجة الحرارة 72°م . يسخن الهواء الذي يُزود به إلى حوالي الدرجة 50°م بواسطة وشيعات بخارية وترتفع درجة الحرارة في النفق بسبب حرارة المصابيح . تضبط درجة حرارة المسحوق بواسطة مزدوجة حرارية على سطح القاع المتحرك الذي منه تضبط ثلاثة صفوف من المصابيح بشكل أتوماتيكي ، بالإضافة إلى

ذلك فإن ستة مزدوجات حرارية أخرى لكل مجفف تشغل المسجلات ولكنها لا تضبط .



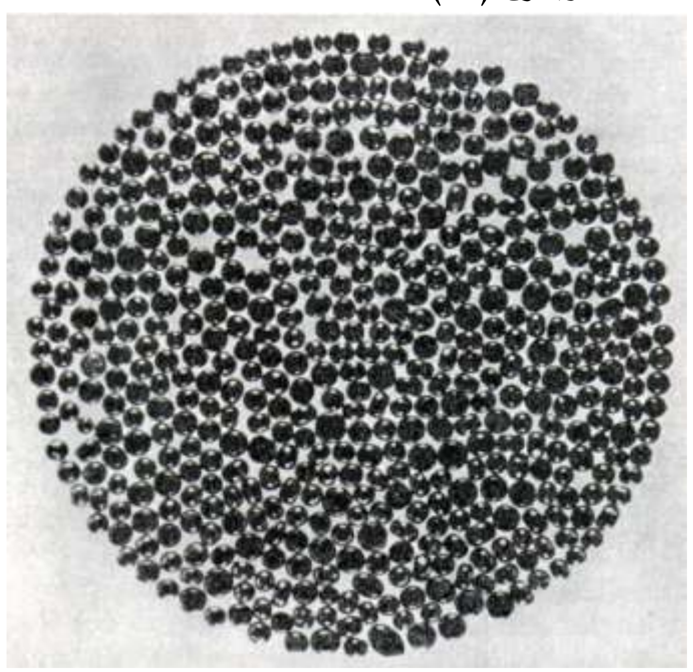
الشكل 256

يتجاوز استهلاك القدرة الذي تستهلكه المجففات 0.196 كيلو واط ساعي لكل باوند من المسحوق الجافة وزمن التجفيف يصل تقريباً إلى 60 دقيقة . إن العملية تكون آمنة والحريق الوحيد الذي حدث كان بين عامي 1942 و 1946 وقد تم البدء به لمعرفة ما هي النتائج الحاصلة . وقد كان مضبوطاً بسرعة كبيرة حيث استمر العمل والإنتاج ثانية في غضون أقل من ساعتين ، بدون أي أذى أو ضرر للمصابيح أو الحزام أو المبنى , وبما أن شكل الكرات يكون غير

مفضل من ناحية قذائفية ، لذا فإنها تسوّى (تجعل مستوية ومسطحة) بين اسطوانات (دلافين تسوية) قبل التجفيف النهائي وبهذا فإنها تكتسب شكلاً مفضلاً أكثر . تنقل الكرات إلى الدلافين التسوية على شكل ملاط من الجهاز (6) وتمر عبر صهريج تلقيم وبعد ذلك بين دلافين التسوية (9) وهناك نظرة عامة عن

دلافين التسوية معطاة في الشكل 256 ، قد تسطح الكرات الكبيرة لتصغير أبعادها وتقليل زمن الاحتراق فمثلاً في الولايات المتحدة الأمريكية تتطلب أمنية 0.45 كرات بقطر 0.006 – 0.010 إنش وتنتج بواسطة دلفنة الكرات إلى حد ثخانة نسيجية (كحد أدنى) يصل إلى 0.004 إنش . إن حبيبات المسحوق المدلفن موضحة في الشكل 257 .

بعد التسطيح ، يمرر الملاط إلى طارد مركزي (10) (الشكل 249) من أجل إزالة الماء وبعد ذلك إلى المجفف (8) وذلك كما ذكرنا أعلاه . بعد ذلك يعالج المسحوق ذو الحبيبات الكروية بطريقة تقليدية أي أنه يوزن (11) ، يصقل ويغطى بالغرافيت (12) ، يخلط في الأبراج (13) وهذه الطريقة تكون مشابهة للطريقة المذكورة أعلاه سابقاً ويخزن (14) .



الشكل 257

تختلف وتتباين الكثافة المثقالية للمسحوق ذو الحبيبات الكروية من 0.400 إلى 0.975 . يقترح أولسن استخدام مسحوق نترو السيليلوز القديم ، والذي سحب من الاستخدام بسبب الاستقرار الكيماوي غير الكافي ، من أجل تصنيع المسحوق ذو الحبيبات الكروية ، بدلاً من نترو السيليلوز .

يطحن ويسحق المسحوق في جهاز السحق تحت ماء حاوي على مستعلق من كربونات الكالسيوم وذلك لتعديل منتجات التفكك الحمضي . وبهذا فإن الحبيبات الخشنة المشكلة بهذه الطريقة والتي تقدم بعد إزالة الزيادة من الماء في الطارد المركزي إلى خلات الايثيل الحاوية على ثاني فينيل الأمين . بعد ذلك تُجعل المادة مستقرة وتبعد كميات قليلة من الحمض . كما أن أي معالجة أخرى تكون كما ذكرنا أعلاه . إن ميزة طريقة تصنيع المسحوق هذه هي أنها أسرع وأكثر أمناً من الطريق العادية وذلك لأن العجن ، الكبس والقطع تحذف وكل العمليات تتم تحت الماء . ويؤكد Olin Industries أن الأمان والسلامة تتعزز أكثر من خلال حقيقة أنه عند أي لحظة تعالج كمية صغيرة نسبياً من المادة والميزة الآمنة الهامة الثالثة هي التجفيف المستمر بواسطة الأشعة تحت الحمراء . ولا يستلزم الأمر أي تجفيف لإبعاد المذيب وبهذا لا تتشكل أي خلطات خطيرة من الأبخرة العضوية في الهواء كما هو الحال في العملية التقليدية ويجفف تقريباً 100 ليبرة من المسحوق في وقت ما . وهذه الكمية تكون ضمن حدود الأمان بالنسبة لهذا النموذج من المعدات

ويؤكد Olin Industries أنه لا تعزى للمسحوق الكروي أية حوادث مميتة في غضون 12 سنة الماضية من عمر التصنيع والتي أنتج خلالها أكثر من 60.000.000 ليبرة من المسحوق الكروي كما أن معدات ومستلزمات العمل تكون منخفضة ، يمكن تصنيع المسحوق الكروي بواسطة استخدام 50 ساعة عمل لكل 1000 ليبرة من المسحوق النهائي بالمقارنة مع 125 – 200 ساعة عمل لكل 1000 ليبرة والتي تتطلبها العملية التقليدية من أجل تحضير المسحوق المنبثق .

مسحوق نترو السيليلوز غير المعبأ – مسحوق (Schultze) :

إن أنواعاً من الوقود الدفعي الحاوية بشكل أساسي على نترو السيليلوز الليفي وغير الغرواني يشار إليها عادة بمسحوق Schultze . انظر سابقاً .

ففي بريطانيا يشار إليه عادة بمسحوق E . C (حيث يمثل هذا الرمز شركة المتفجرات) وهي أولى شركات التصنيع في بريطانيا . ويشار إليها في الولايات

المتحدة الأمريكية بالمسحوق السائب (غير المعبأ وربما سبب ذلك هو أنه يعبأ بالجملة ، حجماً بحجم ، مع المسحوق الأسود .

إن إنتاج مسحوق نترو السيليلوز السائب يعتمد على نفس المبدأ الذي يعتمد عليه المسحوق الأسود ، حيث يمتزج نترو السيليلوز مع الماء ، البوتاسيوم أو نترات الباريوم ومادة الربط (مثل الصمغ العربي ، الجلاتين ، النشاء ، أغار (وهي غذاء هلامي لاستنبات البكتريا) في رحى حدية ، يحبب ، يغربل ويجفف وعند التجفيف تتعس الحبيبات مثل حبيبات المسحوق الأسود . وقد يشمل المزيج كذلك ، الفازلين ، الذي يسهل التصاق الحبيبات أو الكافور والتي تعمل عمل رابطة وذلك بواسطة معالجة نترو السيليلوز بالهلام .

إن مساحيقاً من هذا النوع تكون ذات احتراق سريع وتستخدم في أمينة متفجرات خاصة بالتمارين الرياضية ، كما أن تركيب بعضها موجود أدناه في الجدول .

TABLE 182

COMPOSITION OF SOME SCHULTZE SPORTING POWDERS

Ingredients	EC	Amberite	Schultze	Kynoch	Chasse M
CP_1 (guncotton)	40	13	63	–	56
CP_2 (collodion cotton)	40	59	–	53	15
KNO_3	4.5	1.5	2	1.5	5
$Ba(NO_3)_2$	7.5	19	26	22.5	20
Vaseline	–	6	5	–	–
Starch	–	–	4	–	–
Woodmeal	4	1.5	–	3	–
Agar-agar	–	–	–	–	1
DNT	–	–	–	20	–
Camphor	4	–	–	–	3
Heat of explosion (kcal/kg)	762	745	786	807	–

وحسب الطريقة المتبعة في فرنسا فإن عملية التصنيع تألف من العمليات التالية :

(1) خلط المكونات في رحى حدية مع إضافة حوالي 10 ٪ من الماء الذي يستغرق عادة ساعة واحدة . وأحياناً ، بالإضافة إلى الماء ، تضاف كمية معينة من مزيج الكحول – الايثر (مثلاً 50 – 60 ٪ من وزن نترو السيليلوز ويجب أن يبدأ الخلط في عجانة مسدودة بشكل محكم لتجنب خسارة الإيثر والكحول بعد

المزج والإصابة الجزئية لنترو السيليلوز . يعاد شحن الكتلة في داخل رحى حدية وبعد العجن تتم معالجة مرة أخرى .

(2) نحرك وحك الكتلة من خلال غربال ذو ثقوب 1.5 – 2 ملم وذلك لتجنب الحبيبات .

(3) التحبيب الذي يتم بوضع الحبيبات في اسطوانة خشبية دوارة ، لتتشكل حبيبات ذات أحجام مختلفة .

(4) التجفيف : حيث تجفف الحبيبات المستحصل عليها في الأسطوانات الخشبية في درجة حرارة 45°م كما أن تطاير الماء تجعل الحبيبات قاسية .

(5) التصنيف : تصنف الحبيبات المجففة بواسطة إمرارها عبر غرابيل ذات شباك بقطر 0.5 – 1.5 ملم .

(6) الصقل : توضع الحبيبات المصنفة في أسطوانات صغيرة ودوارة مصنوعة من النحاس ، حيث يحقن محلول كحولي من الكافور أو الأسيتون مع الكحول أو مزيج الكحول بالايثر في داخل شحنة المسحوق في الاسطوانات ، كما أن تقديم المذيب يسبب تشكل طبقة تغطية على الحبيبات التي تجعلها أقسى وتجعل المسحوق يحترق بشكل مستمر . أي أن الطبقة الخارجية تحترق ببطء أكبر من احتراق داخل الحبيبة . كما أن الكثافة المثقالية للحبيبات تزداد بشكل طفيف عند الصقل فمثلاً مع Poudre Chasse M تزداد الكثافة من 0.380 إلى 0.400 – 0.430 .

(7) التجفيف التصنيف النهائي هما نفسهما في (4) و(5) .

هناك العديد من التصاميم التي تجعل من الممكن القيام بالعمليات (3 و 4 و 5) في جهاز واحد أو اسطوانة واحدة والتي تعمل عمل جهاز التحبيب ، مجفف وآلة تصنيف .

وهذه الاسطوانة عبارة عن اسطوانة طويلة دوارة مائلة مع مجموعة من الغرابيل متوضعة في الداخل . يمرر هواء التجفيف الساخن عبر الاسطوانة ، وبينما تدور

الاسطوانة ، تصقل الحبيبات ، تجفف في تيار هوائي وتصنف بين الغرابيل .

وحسب المواصفات النوعية للجيش الأمريكي فإن المسحوق رقم 50 – 13 8B – 402 يجب أن يمر عبر اختبارين . وعندما يتطلب الأمر استخدام المسحوق في الأمينة السائبة ، فإن الحشوة من الشحنة المستديرة ذات الوزن النوعي للمسحوق عند تشتعل في بندقية بقطر (بعيار) 0.30 ملم . يجب ألا تغلغل عبر الغربال الموضوع عند مسافة معينة (محددة) في مقدمة فوهية البندقية يسمح لـ 1 ٪ كنسبة اختلاف وبانحراف .

يمكن استخدام نفس المسحوق كمادة عالية الانفجار لملئ القنابل اليدوية وعند التفجر يجب أن تعطي حوالي 40 شظية , والتي تكون كبيرة بشكل كافي بحيث تمسك في غربال ذو ثقوب بقطر 2 ملم .

المسحوق ذو الأساس المضاعف :

مع مساحيق نترو السيللوز ، يجب أن تعتبر عملية تصنيع مساحيق نترو السيللوز المذكورة أدناه مثالاً من الطرائق المماثلة والتي قد تتغير من بلد لآخر . تصنيف المساحيق اللادخانية الحاوية على نترو غلسيرين في نموذجين : النموذج الأول يتضمن المساحيق مع استخدام المذيب الطيار والثاني تنتج المساحيق بدون استخدام مثل هذا المذيب ، وفي كلا النموذجين يكون نترو السيللوز على شكل غرواني كامل . وتصبح المساحيق ذات المذيب الطيار مهجورة ويبطل استخدامها ويؤخذ بها اليوم في بعض البلاد (مثل بريطانيا) بينما المساحيق بلا مذيب طيار هي النموذج الأكثر استخداماً اليوم . ونورد هنا الأسماء الشائعة لمساحيق نتروجليسرين حسب التالي :

فرنسا : SD ، *ألمانيا* : RPS ، *بريطانيا* : كورديت SC (كورديت بلا مذيب) ، *بولندا* BR وفي *الاتحاد السوفياتي* H- (بالروسية يعني الحرف " N ") وتتبع بأرقام تظهر أبعاد الأنابيب . وفي *الولايات المتحدة الأمريكية* ، يطلق على مساحيق نتروجليسرين اسم « المساحيق ذات الأساس المضاعف » أي تلك المؤلفة من مكونين انفجاريين :

نتروجليسرين ونترو السيليلوز . كذلك تتضمن المساحيق ذات الأساس المضاعف ، أي مساحيق نتروجليسرين بدون مذيب طيار على مساحيق حديثة غير ومضية وحاوية على نتروغواندين .

مسحوق نتروجليسرين مع مذيب طيّار :

كورديت MKI و كورديت MD : إن الكورديت البريطاني يعتبر مسحوقاً مماثلاً (مطابقاً) لهذا النوع . وهناك نموذجين : MarkI المهجور والكورديت المعدّل الحديث MD وهما يختلفان في التركيب ، الجدول 183 .

إن الكورديت MD مسحوق محسن فهو يحتوي على نتروجليسرين أقل من MKI ولذلك فإنه يكون آكالاً وحاتاً بشكل أقل . وسبب تسمية الكورديت بهذا

الاسم يعود في الحقيقة إلى أنه يكون مصنوعاً من حبال وشرائط يشار إلى حجمها (قطرها) بواسطة الرقم الذي يعطي قطر قالب السبك في أجزاء من المئة للإنش الواحد وهكذا فإنه على سبيل المثال يُفجّر الكورديت 50 مسحوقاً على شكل حبال منبثقة من قالب السبك بقطر 2/1 إنش (50 / 100 إنش) . يصنع الكورديت MD بطريقة مشابهة للطريقة المستخدمة من أجل تصنيع مسحوق نترو السيليلوز .

TABLE 183

COMPOSITION OF CORDITES (%)

Ingredient	Mark I (abbr. Mk I)	MD
Nitrocellulose (12.9–13.1% N)	37	65
Nitroglycerine	58	30
Vaseline	5	5

تجفيف نترو السيليلوز :

إن إزالة التميؤ بالكحول ليست ممكنة في هذه الحالة وذلك لأنه في المساحيق من هذا النوع لا يوجد كحول في المذيب ولتحسين الأمان العملي « التشغيلي » في بناء التجفيف وخاصة من لمنع تشكل الغبار يضغط نترو السيليلوز الرطب على شكل كتل أسطوانية . وتستخدم لذلك أبنية تجفيف ذات تيار هوائي طبيعي . ويستغرق التجفيف عدة أيام في الدرجة 43 ْم وتعتبر العملية خطرة وذلك بسبب حساسية احتكاك نترو السيليلوز الجاف وسبب قابليته للاشتعال .

كما يجب اتخاذ الإجراءات الاحتياطية الملاءمة وخاصة عند تفريغ نترو السيليلوز من وحدة التجفيف . كذلك فإن الإبعاد المنتظم لغبار نترو السيليلوز بواسطة مسح الأرضية وتنظيف أجهزة المشعاع من الغبار وكذلك الرفوف ... الخ يعتبر أمراً هاماً .

المزج المسبق لنترو السيليلوز بنتروجليسرين والإتحاد :

يستخدم لهذا السبب طاولة (لوحاً) رصاصية خاصة على شكل حوض ، ترتفع بشكل طفيف إحدى نهايتيه وتثقب بفتحات قطر الواحدة منها 1 – 1.5 ملم وبهذا يتشكل نوعاً من أنواع الغرابيل . توضع كتل من نترو السيليلوز في الحوض وتوزن كمية من تروجليسرين وتسكب فيه . يقوم عامل يرتدي قفازات أولاً بمزج المكونات وبعد ذلك يفرك المزيج بشكل حذر عبر غربال رصاصي والتي تسقط منها إلى حقيبة أو كيس معلق في الأسفل .

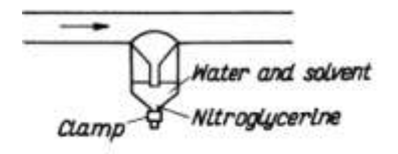
إن عجينة الكورديت المستحصل عليها بهذه الطريقة ، تشحن بعد ذلك في عجانات من نموذج Wrener - Pfleiderer حيث يتحد مع الفازلين والأسيتون إن كمية الأسيتون بالنظر إلى كمية نترو السيليلوز تبلغ 50 – 60٪ وتستغرق عملية العجن 2.5 – 3.5 ساعات .

بعد تشكل العجينة على شكل حبال وشرائط وذلك بضغطها في نكبس هيدروليكي مزود بقوالب سبك ذات أشكال ملائمة . إن عملية نتروجليسرين خطرة تماماً ، حيث يشتعل الكورديت المنبثق عن المكبس على الرغم من أن هذا لا يكون خطراً وذلك لأن المكابس تكون صغيرة وباسطوانة ذات سعة منخفضة . ويجب أن ترتب المكابس بطريقة تمكن العامل الذي يشغلها أن يخرج من البناء إذا ما نشب حريق .

التجفيف :

يبعد المذيب عن الكورديت بواسطة التجفيف عند درجات حرارة 38 – 43°م لعدة أيام إلى محتوى مادة طيارة تبلغ 0.4 – 0.6٪ كما أن زمن التجفيف يعتمد على ثخانة حبال وشرائط المسحوق . يفقد الكورديت MD مذيبه بسهولة أكبر من الكودريت MK1 وبهذا يجف بسرعة كبيرة .

إن أبنية التجفيف المستخدمة من اجل الكورديت تتألف من غرف ذات رفوف مسخنة من الأسفل بواسطة أجهزة مشعاعية . وقد يستخدم تيار هوائي



الشكل 258

طبيعي أو الدوران القسري كما أن الهواء الحاوي على الأسيتون من بناء التجفيف يمر إلى أبراج الاسترداد حيث يرش بالهواء . بهذا يسترد محلول مائي مخفف من الأسيتون وبعد ذلك يكرر ويكون هناك استرداد أفضل للاسيتون إن تم رش الأبراج بسلفايت هيدروجين الصوديوم والذي يتفاعل مع الأسيتون (طريقة R . Robertson و Rintoul) بعد ذلك يركز المحلول وبعد التحميض يقطر الأسيتون

إن مجرى خروج الهواء (وخاصة بدوران هوائي قسري) يجب أن يكون مزوداً بمعدات من أجل حبس وحيد نتروجليسرين (الشكل 258) وذلك لمنع تغلغل نتروجليسرين إلى داخل الآلة (فمثلاً إلى المروحة) .

المزج والتعبئة :

تمزج كميات معينة من الكورديت للحصول على منتج متجانس وذلك بواسطة الطريق العادية بعد ذلك يُعبأ في داخل صناديق خشبية شبه محكم وذلك لأنه غير استرطابي .

كورديت RDB :

بما انه كان هناك نقصاً كبيراً في الأسيتون من أجل تصنيع الكورديت في بريطانيا العظمى خلال الحرب العالمية الأولى ، فإن المذيب المؤلف من الكحول والايثر بنسبة وزنية 2 : 3 قد استخدم . وبما أن نترو السيليلوز المستخدم عادة من اجل تصنيع الكورديت يكون غير ذواباً في هذا المزيج ، فإن نترو السيليلوز الحاوي على 12.9 – 13.2 ٪ من N يستبدل بنتروسيللوز منترج بشكل ضعيف

والحاوي على 12.2 ٪ من N وقد كان ذواباً في مزيج الكحول – الايثر . وقد كان تركيب الكورديت RDB :

نتروالسيلوز (N % 12.2)	52 ٪
وجليسرين	42 ٪
الفازلين	6 ٪

تستخدم حوالي 90 ٪ من المذيب المؤلف من 58 ٪ من الايثر و 42 ٪ من الكحول وحسب المبدأ فإن تصنيع الكورديت RDB يكون مشابهاً لتصنيع الكورديت العادي مع وجود اختلاف يتمثل في انه بدلاً من التجفيف نترو السيليلوز الرطب ، فإنه يزال الماء عنه بالكحول وتقدم الكمية اللازمة من الايثر والكحول الإضافي في العجانات . توقف تصنيع الكورديت RDB بعد وذلك لأن ميزاته الباليسيتية هي دون الميزات الباليسيتية للكورديت العادي والشائع .

إن المساحيق من نموذج الكورديت لم تستخدم بشكل واسع خارج بريطانيا العظمى ، ولوقت محدد قبل الحرب العالمية الأولى استخدم الكورديت في أسطول الولايات المتحدة الأمريكية ، قبل وأثناء الحرب العالمية الأولى تم تصنيع مسحوق نتروجليسرين الأنبوبي المشابه للكورديت في تركيبه في النمسا – هنغاريا .

كما احتوى على 30 – 40 ٪ من نترو جليسرين و 60 – 70 ٪ من نترو السيليلوز (13.2 – 13.4 ٪ من N) يستخدم المذيب كمذيب ، وفي ألمانيا ، فغن المسحوق المشابه الحاوي على 25 – 30 ٪ من نتروجليسرين مازال يصنّع حتى عام 1912 .

مساحيق نتروجليسرين اللامذيبي :

في مساحيق نتروجليسرين الغروانية بشكل كامل ومساحيق نترو ثاني غليكول ، تكون استيرات النتريك مذيبات فعالة إنفجارياً وغير طيّارة ، وبشكل ماثل فإن ثاني نترات غليكول ثلاثي الاثيلين (غليكول نترو ثلاثي الاثيلين) يستخدم كمكون في بعض المساحيق بدون مذيب طيّار . كذلك قد تستخدم مركبات النترو

العطرية كمذيبات فعالة . وخلال الحرب العالمية الأولى تم الأخذ بها لتعويض النقص في نتروجليسرين . كذلك استخدمت مؤخراً من أجل تقليل حرارة الانفجار والوميض وفي الحرب العالمية الثانية ، استخدمت جزئياً من أجل هذا الغرض وجزئياً من أجل سد النقص من مذيبات خاملة انفجارياً وغير طيّارة مثل الكاربميت (سيترااليت) ، أكراديت واليورثان .

وعندما تحتوي مساحيق نتروجليسرين ونترو ثاني غليكول على مثل هذه المواد ، فإنه من المكن خفض نحتوى أستيرات النتريك هذه بواسطة زيادة محتوى زيادة محتوى السيليلوز وهذا يعطي مسحوقاً ذو قيمة كالورية منخفضة وميزة حت وتآكل . كذلك تستخدم المذيبات غير الطيارة في عملية المعالجة السطحية بالهلام لمسحوق البندقية المؤلف من نترو السيليلوز شبه الغرواني (انظر سابقاً) وهي تعطي طبقة خارجية تكون غروانية بشكل كامل والتي تحترق ببطء كبير وبهذا يتحسن تقدم وتطور المسحوق .

كذلك استخدم الكافور من أجل نفس الغرض . وهو يمتاز عن سينترااليت لكونه مذيباً أفضل لنترو السيليلوز بحيث يمكن استخدامه بكميات أصغر ويمكن معالجته بالهلام في درجات حرارة منخفضة . إن سينترااليت (المسمى في بريطانيا باسم كاربميت) هو Sym ثاني اثيل ثاني فينيل اليوريا . وقد استحصل عليه بداية من قبل Zentrallstelle für Wissenschaftlich - technische Untersuch ungen in Neubabelsberg وقد استخدم بداية في تصنيع المسحوق في عام 1906 ، بعد ذلك بوقت قصير ، حُضر نظير هذه المادة Sym – ثاني ميتيل ثاني فينيل اليوريا ووضعت قيد الاستخدام . وقد أطلق على مشتق ثاني الاثيل اسم سينترااليت ⊥ ومشتق ثاني الميتيل باسم سنترااليت II ، كذلك طورت مشتقات يوريا أخرى واستخدمت مثل أكريديت Unsym ثاني فينيل اليوريا .

وخلال الحرب العالمية الثانية استخدم N – أريل يورثان بشكل مكثف من أجل تصنيع مسحوق نتروجليسرين مثل : اثيل فينيل اليورثان ، ثاني فينيل يورثان ،

O – توليل يورثان وإلى حد أقل أميدات N – أريل المستبدلة للحموض الاليفاتية فمثلاً استخدم فورميل ثاني فينيل الأمين ، كذلك استخدم الأخير في اليابان كمادة معالجة ومادة استقرار .

إن صيغة أهم المذيبات غير الطيارة معطاة أدناه وكلها تتميز بوجود مجموعات الكربونيل وباستثناء الكافور بواسطة وجود مجموعة أميدو N– CO –

Camphor

Centralite I (Carbamite)

Centralite II

Acardite

Ethylphenylurethane

Diphenylurethane

o-Totylurethane

N—Formyldiphenylamine

كذلك تستخدم مركبات استيرات فثاليك غير الطيّارة (مثل فثاليت البوتيل) من أجل تصنيع بعضاً من مساحيق نترو السيليلوز ونتروجليسرين . تختلف

TABLE 184

Solvent	CP_1	CP_2
Dimethylphenyl-*o*-tolylurea	260	65
Dimethyldiphenylurea	—	80
Diethyl sebacate	320	65
Diethyl phthalate	360	95

المذيبات المنفردة غير الطيارة من حيث قدرتها على إذابة نترو السيليلوز كذلك فإن نمط نترو السيليلوز المستخدم والمذاب يكون عاملاً هاماً يجب أخذه بعين

الاعتبار ويقدم Marqueyol و Florentin الأرقام التالية التي تشير إلى كمية المذيب اللازمة للحصول على طبقة جلاتينية متجانسة (الجدول 184) .

TABLE 185

ABILITY TO COMPLETELY GELATINIZE PYROCOLLODION COTTON OF VARIOUS NON-VOLATILE SOLVENTS, ACCORDING TO DAVIS [25]

Solvent	In alcohol	In benzene
Methylurea	100	100
Ethylurea	100	100
Sym-dimethylurea	60	70
Sym-diethylurea	50	50
Asym-dimethylurea	100	100
Tetramethylurea	80	–
Sym-diphenylurea	100	100
Asym-diphenylurea	100	100
Triphenylurea	–	35
Tetraphenylurea	160	30
Centralite II	70	25
Centralite I	70	30
Asym-dimethyldiphenylurea	60	–
Carbamic acid ethyl ester	140	80
Methylcarbamic acid ethyl ester	90	60
Ethylcarbamic acid ethyl ester	90	60
Phenylcarbamic acid ethyl ester	20	90
Phenylcarbamic acid phenyl ester	200	200
Diphenylcarbamic acid phenyl ester	80	70
Methyl phthalate	95	70
Ethyl phthalate	95	50
Isoamyl phthalate	95	50
DNX oil	120	130
TNT	–	300

وقد وجد Davis أن المذيبات غير الطيارة تختلف في قدرتها على جلتنة نترو السيليلوز وذلك بالاعتماد على السائل الذي تذوب فيه هذه المذيبات ، وتبين المعطيات التالية القدرة الجلاتينية للقطن Pyro collodion (الجدول 185) . وتشير الأرقام إلى أن أجزاء من المذيب غير الطيارة اللازمة من أجل المعالجة الهلامية الكاملة لـ 100 جزء من Pyro collodion Cotton .

إن لمشتقات اليوريا المستبدلة بشكل مماثل وخاصة Tetra - Substituted مميزات معالجة هلامية جيدة كما أن تصنيع مساحيق نترو جليسرين التي تحتوي

على مذيب (وكذلك نتروثاني غليكول أي المساحيق بدون مذيب طيار) تختلف عن تصنيع المسحوق الذي يحتوي على مذيب طيار وعند مرحلة يتحول فيها نترو السيليلوز إلى غروانية . وهذه المرحلة هامة بشكل كبير إلا أنها لا تتم في العجانة ، بل بين الدلافين المسخنة إلى درجة حرارة عالية (80 – 90°م) ويُحتاج إلى درجة حرارة عالية خلال عملية الكبس وذلك للحصول على اللدانة المطلوبة والمرغوبة .

تنتج مساحيق نتروجليسرين على شكل مسحوق قشيري ، والذي يكون من الصعب تصنيعه (باليستيت) كما أنها تنتج على شكل مساحيق أنبوبية . وقد أظهرت أبحاث Huffington أن مسحوق نتروجليسرين المصنع بدون مذيب لا يكون متجانساً بشكل كامل ، إذ يتواجد على شكل قطرات صغيرة . وهذا يعني أن مسحوق نتروجليسرين يحترق بطريقة غير نظامية عند ضغوط منخفضة نسبياً (مثلاً الضغط 27 ضغط جوي) والشائعة في الصواريخ .

وعدم الانتظام هذا سببه فترات الاحتراق المتعاقبة حيث يحدث احتراق بطيء وآخر سريع وذلك بسبب انفجرا قطرات نتروجليسرين .

وقد أجرى Huffington تجاربه بمسحوق حاوي على 29 ٪ من نتروجليسرين و 10 ٪ من ثاني نتروالتولوين وذلك كما ذكرنا سابقاً .

الباليستيت : يتألف الباليسيتيت بشكل أولي من كميات متساوية وزناً من نتروجليسرين و نترو السيليلوز الذواب CP_2 مع إضافة الأنيلين أو ثاني فينيل الأمين لمادة إقرار . وقد وُجد أن وجود الأنيلين و ثاني فينيل الأمين يكون ضاراً باستقرار المسحوق ولذلك فإنها تحذف .

إن الميزات القيّمة لسينتراليت كمذيب ذو قاعدية منخفضة قد تم الأخذ بها وقد استخدمت من أجل كل من قدرتها لإذابة نتروالسيليلوز ومن أجل تأثيرها الاستقراري وقد أدى هذا إلى تطور الباليستيت 50 / 50 الذي مازال حتى اليوم قيد الاستخدام وهو يتألف من :

القطن الغرواني 49 – 49.5 ٪
نتروجليسرين 49 – 49.5 ٪
سينترااليت 1 – 2 ٪

إن للباليستيت 40 / 60 محتوى مخفض من نتروجليسرين . وهو يتألف من 60 ٪ من القطن الغرواني و 40 ٪ من نتروجليسرين . ويضاف لهذه الكتلة 1 – 2 ٪ من سينترااليت .

ولتصنيع الباليستيت تقسم العملية إلى المراحل التالية :

اتحاد نتروجليسرين ونترو السيليلوز :

يزج المكونين والكارباميت ببساطة في الماء الساخن بواسطة التحريك بالهواء المضغوط ، يسخن الماء إلى درجة الحرارة 60°م ويعلق نترو السيليلوز ويصب نتروجليسرين على ملاط من نترو السيليلوز ، قد تذاب الكمية اللازمة في نتروجليسرين وعند المزج ، يمتص نترو السيليلوز نتروجليسرين . وبعد مرور 15 – 30 دقيقة وعندما يمزج نترو السيليلوز بشكل متجانس مع نترو جليسرين تصب محتويات الوعاء في مرشح قماشي ويفرغ الحوض عادة إما بواسطة الإمالة أو بواسطة خفض القلابة الموثوقة برافعة لتفضي إلى الخارج في القاع . وقد يزال الماء من عجينة نترو السيليلوز – نتروجليسرين بواسطة الطرد المركزي . والنظام المذكور نظام أولي ومهجور إلا أنه ملاءم بشكل كافي من أجل تصنيع الباليستيت ولذا فإنه ما يزال قيد الاستخدام .

أما النظام الأحدث الذي يعطي عجينة متجانسة بنتروجليسرين متحد فإنه يعتمد على استخدام مستحلب مائي من نتروجليسرين (انظر الشكل 268) .

الدلفنة (من أجل التجفيف) :

تمرر الكتلة الرطبة بين دلافين مسخنة إلى درجة الحرارة 50 – 60 °م ، يزال معظم الماء وفي نفس الوقت فإن انحلال نترو السيليلوز في نتروجليسرين يتعزز ، ويؤدي هذا بالكتلة لتتشكل على شكل كتل والتي تكون رقيقة وشفافة هنا وهناك . ولهذا السبب تستخدم دلافين أفقية (الشكل 259) وتحت االدلافين هناك صينية قصديرية لتلقي قطع من العجينة التي تسقط خلال عملية الدلفنة .



الشكل 259

تكون عملية التجفيف كاملة عندما لا ينعصر أي ماء من العجينة وعندها تبلغ كمية الرطوبة غلى 5٪ وهنا تستخدم في أحيان كثيرة مطاحن دلفنة تفاضلية ، حيث تدور اسطوانتي دلفنة أفقية عند سرعات محيطية مختلفة (يبلغ معدل السرعات من 1.5 – 2 إلى 1) . وهذا التدوير غير المستوي ينتج تأثيراً قاطعاً يسهل عملية المزج . كذلك قد تختلف وتتباين طريقة التصنيع . وعادة تُعرض العجينة لعملية دلفنة نهائية .

الدلفنة النهائية :

تهدف هذه العملية إلى الحصول على كتلة غروانية بشكل كامل ونصف شفاف بشكل متجانس على شكل صفيحة مسطحة . وهي تضبط عند درجات حرارة مرتفعة (70 – 95 °م) ويتألف من إمرار مرات عدة لصفيحة مطوية

باتجاهات متنوعة بين دلافين التسوية . قد تستخدم عادة من أجل الدلفنة النهائية ما يسمى بـ Calanders (الشكل 260) كما أن لها سطح مصقول بشكل عالي وقد ينظم التباعد بينهم بدقة عالية (ما يبلغ 0.05 ملم) تعتبر عملية الدلفنة كاملة عندما تكون الصفيحة متجانسة تماماً بالنسبة للعين المجردة نصف شفافة وبدون بقع أو لطخ . وفي بعض المصانع وخلال الدلفنة النهائية تضاف كمية موزونة من سينتراليت ترش فوق صفائح الدلفنة .



الشكل 260

الأسطوانتين يجب أن تشتغل عند نفس السرعة ، وهذا يزيد من أمان وسلامة العملية وذلك بالتقليل من الاحتكاك . وعلى الرغم من هذا ، فإن عملية الدلفنة النهائية تعتبر خطرة نسبياً .

التقطيع :

تقطع الصفائح الساخنة (عند حوالي الدرجة 50°م) إلى مربعات بواسطة مقطعة ورق وذلك بقطع الصفائح أولاً إلى شرائط وبعد ذلك بشكل متشابك (متقاطع) لنحصل على مربعات . يجب أن تسخن هذه الصفائح من أجل الحفاظ

عليها مرنة ولدنة وبهذا يكون من السهل تقطيعها . أما الصفائح الباردة التي تكون قاسية وقصيفة ، فإنها سرعان ما تكل من السكاكين وتكون غير منتظمة الشكل بشكل كافي وينتج الكثير من الغبار .

عادة يقطع الباليستيت إلى مربعات بجوانب تبلغ عشرة أضعاف ثخانة نسيجها (مثلاُ يستحصل على قشور بأبعاد 1 × 10 ملم أو 3 × 30 × 30 ملم) ونسبة الأبعاد ولذلك قد تتغير فمثلاً من أجل باليستيت الألعاب الرياضية حيوية عالية تكون الأبعاد 0.1 × 1.5 × 1.5 ملم .

التصنيف :

بعد أن تقطع تصنف قشور المسحوق على غرابيل اهتزازية لفصل الشوائب ذات الحجم الكبير الصحيح عن الغبار والقشور الخشنة أو القشور ذات الشكل غير المنتظم . تعاد المادة المتخلفة إلى كتلة المجفف وذلك قبل الدلفنة النهائية.

تلميع (صقل) الغرافيت (بواسطة الطلي بمادة زجاجية) :

تلمع قشور الباليستيت بالغرافيت في الاسطوانات . ولهذا الغرض تضاف نسبة 0.1 ٪ من الغرافيت إلى المسحوق وتدوّر الأسطوانة لمدة 15 – 30 دقيقة بعد ذلك يصنف المسحوق لإزالة أي غرافيت ملتصق بسطح القشور بشكل أساسي والغبار المتشكل وذلك عندما تكوّر الحواف الحادة للقشور وبعد ذلك تكون جاهزة للاستخدام .

تختبر ميزاته الباليستية وتمزج الكتلة في قادوس أو أسطوانة . إن طريقة التصنيع للباليستيت المذكور أعلاه تعطي نتائجاً جديدة عندما يستخدم فقط نترو السيليلوز الذواب كامل والتي لا تكون محاليله لزجة جداً .

إن اللزوجة العالية تعيق عملية بالهلام بينما تعطي اللزوجة المنخفضة كمية أكبر من المواد المتخلفة عند التقطيع وتفسد طول القشور والتي تتلف خلال النقل، لذا فمن المهم جداً أن تستخدم الوحدة التي تصنع الباليستيت دوماً نترو السيليلوز ذو الميزات نفسها وخاصة فيما يتعلق بالذوبانية واللزوجة . قامت بهذا المصانع (

في النمسا على سبيل المثال) التي واجهت قبل وأثناء الحرب العالمية الأولى العديد من الصعوبات في مجال تصنيع الباليستيت بواسطة الطرق المذكورة أعلاه بتعديل طرق المعالجة إذ بعد أن تتم دلفنة الكتلة كي تجف تنقل إلى العجانات وكمية صغيرة (2 – 8 ٪) من الأسيتون . وهذا يسهّل بشكل عظيم عملية الدلفنة التالية والنهائية والتي تكون يمكن ضبطها عندئذ عند درجات حرارة منخفضة (70° م) .

يحتوي المسحوق المستحصل عليه على بعض الأسيتون الذي لا يتطاير عند القيام بالدلفنة النهائية . وبعد التقطيع ، التصنيف والصقل ومن ثم التصنيف النهائي يجب تجفيفه في درجة الحرارة 40 – 43°م وهذا يستغرق يومين .

إن الباليستيت مادة غير مسترطبة ولذا فإنها تنقل وتخزن في صناديق خشبية مغلقة بإحكام ومبطن بقماش أو ورق مشمّع مع غطاء مثبت بلوالب حلزونية .

الباليستيت الموهِن :

في بعض البلاد وخاصة خلال الحرب العالمية الأولى ، عندما كان هناك حاجة لنتروجليسرين ، استبدال بمركبات النترو العطرية مثل DNT السائل (وهو مزيج سائل مؤلف من أيسومرات DNT و TNT) . كذلك يخفض الاستبدال الجزئي لنتروجليسرين بواسطة مركبات النترو من التأثير الآكال للمسحوق وذلك بخفض الانفجار ودرجة حرارة اللهب خلال وأثناء تفكك المادة الانفجارية .

إن تركيب مثل هذا الباليستيت القشيري WP هو كالتالي :

القطن الغرواني	61 ٪
نتروجليسرين	20 ٪
TNT	15.25 ٪
DNT	3.50 ٪
سينتراليت	0.25 ٪

وهناك نموذج آخر من الباليستيت الموهِن (WP) الحاوي على نتروجليسرين أقل والمحتوى المتزايد من نترو السيليلوز قد تم إنتاجه كذلك في ألمانيا وهو يتألف من :

نترو السيليلوز (12.6 − 12.7 ٪ من N و 50 − 70 ٪ ذوبانية) 60 ٪

نتروجليسرين 40 ٪

ويضاف لهذه الكتلة 0.5 − 1.0 ٪ من سينتراليت . وخلال الحرب العالمية الأولى ومؤخراً اسُتخدم الباليستيت الموهِن (بالستيت ATT) الذي اسُتبدل فيه جزئياً نتروجليسرين بـ DNT في فرنسا .

ولمنع حدوث الوهن الزائد يستبدل القطن الغرواني جزئياً بنترو السيليلوز ذو النترجة العالية .

(CP_1)	نترو السيليلوز CP_1	30 ٪
	القطن الغرواني (CP_2)	30 ٪
	نتروجليسرين	25 ٪
	DNT	15 ٪

وفي هذه الحالة يعمل DNT كمادة استقرار .

الباليستيت المستمر :

للحصول على الباليستيت بمعدل احتراق مستمر ، جرت محاولات كثيرة لإنتاج القشور الرقائقي (صفائحي) ذات طبقتين خارجيتين مصنوعتين من الباليستيت الموهِن ومن طبقة داخلية واحدة متوضعة بين الطبقتين ومصنوعة من الباليستيت العادي . وفي الباليستيت الموهِن استبدل DNT من أجل جزء من نتروجليسرين ، إلا أن المسحوق من هذا النوع يحتجز ميزاته البالسيتية لمدة عدة شهور فقط ، وذلك بسبب الانتشار ، ويصبح تركيب الطبقات الثلاثة كلها بشكل تدريجي متساوياً .

الأمان والسلامة في تصنيع الباليستيت :

إن الدلفنة النهائية هي مرحلة خطيرة من مراحل التصنيع وذلك لأن المسحوق قد يشتعل وخاصة إن تمت دلفنته للتوصل إلى ثخانة نسيجية منخفضة (دون 1 ملم) قد يكون الاشتعال بطرق مختلفة ، وأحياناً يمكن لجسم غريب (مثل حبة رمل) أن تزيد من الاحتكاك ، أو يمكن لخبيب (تجويف) هوائي محصور في ثنايا الصفيحة (الرقاقة) أن تتضغط بشكل عنيف وذلك عندما يقدم الأخير بين الدلافين

تحترق صفيحة ساخنة من المسحوق بشكل سريع جداً . وتستخدم لذلك منشآت أتوماتيكية خاصة من أجل إطفاء الحريق بسرعة كبيرة قد الإمكان وذلك بواسطة تدفق قوي من الماء والنظام الأبسط يتألف من تعليق الدلافين فوق وعاء مملوء بالماء والذي يوازن بواسطة شريط من المسحوق اللادخاني .

يحترق الشريط في الحال ، وبواسطة اللهب الذي ينقذف إلى الأعلى عندما تشتعل الصفائح ، فإن الوعاء يهبط مباشرة ويسكب محتوياته على النار .

وهذه الوسيلة قد لا تستخدم الماء بشكل سريع وكافي وذلك إن لم تنفجر الصفيحة إلى لهب تحت شريط المسحوق مباشرة ، ومجموعة الآلات الأكثر حداثة تتألف من نظام تكشف فيه الخلية الكهرضوئية عن الوميض الأول (اللهب المنبعث عن صفيحة المسحوق) .

إن التيار الكهربائي الذي تولده الخلية الكهرضوئية يمر عبر مضخم ويشعل شحنة بوزن 2كغ من المسحوق اللادخاني والذي في غضون ربع ثانية بعد أن يُفتح الحادث بقطر 9 إنش ، يحرر الصمام . ولقد ثبت أن هذه العملية موثوقة ومفيدة في التطبيقات الصناعية يجب أن يرتدي العامل ملابس خاصة من الصوف الثقيل ، الجلد أو الاسبتسوس وذلك لحمايته من اللهب القصير الأمد الحار جداً ، ويجب أن تصان الأيدي بواسطة قفازات تترك الأصابع مكشوفة بحيث يمكن للعامل أن يحس ويشعر من خلال اللمس بأصابعه وإلا فإن اليد قد

تسحب بين الدلافين . وفي أثناء العمل يتعرض طاقم العمل لخطر استنشاق أبخرة نتروجليسرين إلا أن معظم العاملين قد أصبحوا معتادين على هذا بدون ضرر ، كما أن أبخرة سينتراليت الموجودة في الهواء تفرض كذلك تأثيراً حارقاً على الجهاز التنفسي العلوي ولذا مما يُنصح به تزويد العاملين بكمامات خفيفة حاوية على صوف القطن أو طبقة امتزازية .

المساحيق بدون مذيب ذات المحتوى المنخفض من نتروجليسرين :

يسمى ببساطة المسحوق ذو المحتوى المنخفض من نتروجليسرين بالمسحوق بدون مذيب وذلك لتمييزه عن الباليستيت ، عادة تكون المساحيق بدون مذيب أنبوبية وقد كانت تنتج بداية في مصنع Dunebery في عام 1912 تحت اسم Rohrenpulver mit Centralit 1912 (Rpc112) وبداية كان تصنيع هذا المسحوق يعتمد على استخدام نترو السيليلوز الذواب بسهولة (11 % من N) مع البارود للوصول إلى محتوى النتروجين الكامل والبالغ 11.7 % ويستخدم حوالي 25 % من نتروجليسرين مع كمية كبيرة من سينتراليت (4 – 5 %) كمذيب غير طيار .

وقد كانت عملية التصنيع تقسم إلى المراحل التالية :

(1) تحضير مزيج من المكونات .

(2) الدلفنة ، لتعزيز التجفيف والمعالجة بالهلام .

(3) الضغط الساخن (في الدرجة 90°م) في داخل الأنابيب .

وبما أن مسحوق لا يحتوي على مذيب طيّار فإنه لا يتطلب فترة تجفيف طويلة (انظر تصنيع الكورديت) .

حيث يستمر التجفيف فقط لمدة بضع ساعات والغرض من ذلك هو مساواة محتوى الرطوبة في أنابيب المسحوق . لقد كان التصنيع السريع (RPC 112 واحداً من أسباب المقاومة المطوّلة للقوى المركزية خلال الحرب العالمية الأولى كما أن الحاجة إلى الأسيتون الذي عانت منها هذه القوى في تلك الفترة لم يكن له

أي تأثير على القدرة الإنتاجية لهذا المسحوق في مصانع ألمانيا . والميزة الأخرى لهذا المسحوق هي أن مواداً عديدة مثل مركبات خفض الوميض يمكن تقديمها إلى كتلة المسحوق . وخلال الحرب العالمية الأولى استخدم أوكساليت البوتاسيوم أو طرطرات البوتاسيوم لخفض أو كبت الوميض . وهذه الأملاح لا يمكن تقديمها إلى مسحوق نترو السيليلوز وذلك لأنها سوف تغسل بالماء خلال فترة النقع ، كذلك تم اختيار كربونيت هيدروجين البوتاسيوم والفازلين كعوامل خافضة للهب وكمواد تثبيت واستقرار . ولقد ثبت أن المسحوق RPC / 12 ليس آكالاً جداً وليس أكثر من مساحيق نترو السيليلوز العادية ، والميزة السيئة لهذا المسحوق هي خطورة تصنيعه إذا أن الدلفنة والانضغاط الساخن يؤديان أحياناً إلى الاشتعال .

وقد أدى هذا إلى عدد كبير من الانفجارات ، وقد بقي تصنيع هذا المسحوق سراً ولم يعلن عنه حتى نهاية الحرب العالمية الأولى وعندما تم الكشف عن الميزات الأساسية لإنتاجه . إن نمط نترو السيليلوز المستخدم من أجل تصنيع المسحوق ذو أهمية عظيمة . يتطلب الأمر نترو السيليلوز الممزوج ولذلك يمكن الحصول على أنابيب أكثر إنسجاماً كما أن وجود البارود غير المعالج بالهلام يسهل الاشتعال ويزيد من الحيوية والنشاط . والمسحوق المصنوع من نموذج واحد من نترو السيليلوز الحاوي على 11.7 % من N يكون غير منتظماً ، أقل حيوية ونشاطاً ويشتعل بصعوبة كبيرة وبالتالي فإن القذافة (بالستيلات) تكون أقل تجانساً وتناسقاً .

تم الحصول على تجانس في الميزات الباليستية للمسحوق RPC / 12 بواسطة الدقة في الإنتاج وبشكل خاص بواسطة ضبط الإنتاج بشكل صارم وذلك من وجهة نظر حرارة الانفجار ، لذا فإن الميزة تبقى ضمن حدود ضيقة .

وبعد الحرب العالمية الأولى ، بدأ تصنيع المسحوق بدون مذيب في بلدان أخرى، ففي فرنسا ظهر تحت اسم المسحوق SD (San dissdvent) . وفي بريطانيا تحت اسم الكورديت SC (الكورديت بدون مذيب) وكذلك في الاتحاد

السوفياتي . وحسب رأي Wheeler ، Whittaker و Pik يتألف المسحوق البريطاني بدون مذيب من :

نتروجليسرين 41 %

نتروالسيليلوز 50 %

ثاني اثيل ثاني فينيل اليوريا 9 %

وفي ذلك الوقت تم تحسين التركيب بإضافة كمية صغيرة من الغرافيت الذي يعمل كمادة تشحيم وبالتالي يسهل من الانبثاق . وفي العديد من الحالات تم استبدال سينتراليت إما بأكراديت أو بفينيل اثيل اليورثان أو ثاني فينيل اليورثان وفي اليابان طبق فورميل ثاني فينيل أمين . وفي الاتحاد السوفياتي تم تقديم نموذجاً من المسحوق بدون مذيب والتي اسُتبدل فيها جزئياً مركبات النترو العضوية مثل DNT والتي حلت نحل نتروجليسرين كذلك يعمل DNT كمذيب غير طيار وكمادة استقرار . وبما أنه يقلل من حرارة الانفجار فإن هذه المساحيق إما أن تكون غير ومضية أو جزئياً تكون كذلك . وخلال الحرب العالمية الثانية تم إنتاج كميات كبيرة من المسحوق اللاومضي الحاوي على نترو إتللين غليكول ونتروغواندين . ويتميز نتروغواندين بميزة خفض حرارة الانفجار بشكل ملحوظ على الرغم من أنه لا يستطيع إذابة نترو السيليلوز وذا فإنه يتحد فقط بشكل ميكانيكي مع الكتلة الغروانية . وهناك عمليتين تخصان المسحوق بدون مذيب وهما ذات أهمية كبيرة ونقصد بهما :

(1) المزج الحذر للمكونات .

(2) الانضغاط الساخن المتجانس لأنابيب المسحوق .

الخلط والمزج :

يضبط المزج بداية بواسطة تحضير ملاط من نترو السيليلوز في الماء وبعد ذلك بالتحريك في نتروجليسرين الذي يذوب فيه السينتراليت ، إلا أنه عندما يحضر المسحوق بدون مذيب مع كمية صغيرة من نتروجليسرين ، فإنه يستحصل على

عجينة ليست متجانسة بشكل كافي على الرغم من التحريك المستمر، إن الانسجام والتناسق عملية مناسبة ووافية بالغرض وذلك إن رغب بتحضير المزيج إلى باليستيت أي إذا كان محتوى نترو جليسرين كبيراً نسبياً (40 – 50 %) بعد ذلك ينتهي تصنيع المسحوق بواسطة الدلفنة وبتقطيع الصفائح . ولكن إن كان محتوى نتروجليسرين منخفضاً نسبياً (20 – 30 %) فإنه يتوجب بثق الصفائح إلى أنابيب والطريقة البدائية المذكورة أعلاه تعطي انسجاماً غير كافي ولا يتحسن هذا بواسطة المزج في العجانات . والطرد الأكثر فعالية هو السماح للعجينة أن تترك بحالة رطبة (بعد إزالة الماء بواسطة الترشيح أو الطرد المركزي) لبعض الوقت وعادة لأسبوعين . في غضون فترة الإنضاج هذه يتساوى ويتوازن تركيب الكتلة بشكل جزئي وذلك بواسطة انتشار نتروجليسرين السائل ، وبزيادة نترو السيليلوز وتفككه الجزئي في نتروجليسرين ، ومن الواضح أن هذه الطريقة لها بعض المساوئ الهامة منها :

(1) امتداد فترة عملية التصنيع بشكل ملحوظ .

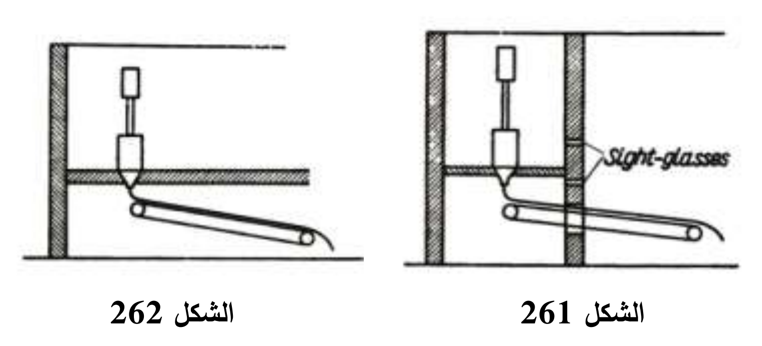
(2) ضرورة تركيب حفر كبيرة من الإسمنت من أجل تخزين العجينة الناضجة المتخمرة .

تم التقليل من الصعوبات في الحصول على عجينة متجانسة بشكل كامل وذلك عندما استخدم نتروجليسرين أو ثاني نترو ثاني إثيلين غليكول على شكل مستحلب مائي من أجل المزج مع نترو السيليلوز تحت الماء , كما يمتز نترو السيليلوز نتروجليسرين بشكل متجانس جداً من وسط مائي بهذا فإن العجينة المستحصل عليها قد يستفاد منها من أجل المعالجة الإضافية الأخرى ، وذلك مباشرة بعد إزالة وإبعاد الماء . ويتم هذا بشكل أفضل في الطارد المركزي .

وهي تقلل من محتوى الماء إلى 30 % من أجل الاختزال الإضافي والآخر (إلى حد 8 – 10 %) فإن المكابس اللولبية تكون منفصلة .

الدلفنة :

إن العجينة المعدة من أجل تصنيع المسحوق بدون مذيب يتم دلفنتها بداية بين دلافين التجفيف (في الدرجة 50 – 60 ° م) وبعد ذلك بين دلافين المعالجة بالهلام وذلك كما في تصنيع الباليستيت ، وهذه العملية يجب ضبطها بشكل حذر جداً .



الشكل 262 الشكل 261

يجب أن تحتوي عجينة المسحوق على نفس النسبة من الماء والدلافين المستخدمة لعجينة مسحوق ما يجب أن تسخن إلى نفس درجة الحرارة وسرعتها المحيطية يجب أن تكون ثابتة (كما أن قطر الدلافين يجب أن يكون بشكل مباشر متناسباً مع سرعتها الزاوية ، كما أن المسافة بين الدلافين كمية المادة الواجب دلفنتها وعدد الممرات بين الدلافين يجب ألا تتغير خلال العملية .

ويجب أن تطوّل فترة دلفنة العجينة بشكل أكبر من دلفنة الباليستيت وذلك لأن هذا سوف يحسن من تجانس الأنابيب المنبثقة بواسطة المكبس وتعطيهم سطح ناعماً وأملساً . كما أن الزيادة في عدد الممرات قد يؤدي إلى صعوبات في الكبس وشكل أولي في حدوث الزيادة في الضغط واللازمة من أجل الكبس وذلك لان العجينة تصبح أكثر هلامية .

بالإضافة إلى ذلك فغن المسحوق الحاوي على ثاني نترو ثاني إثيللين غليكول أكثر أمناً وسلامة من حيث الدلفنة أكثر من المسحوق الحاوي على مسحوق نتروجليسرين .

الكبس :

هذه العملية ذات أهمية بالغة لأن نوعية أنابيب المسحوق وميزاتها الباليستية تعتمد إلى حد كبير على تطبيقها الشائع . ويجب أن تتم تحت ضغط متجانس ولكنه معتدل ليعطي أنابيباً بسطح المستوي وناعم وأبعاد مطابقة ومماثلة . إن الأنابيب تنبثق من المادة الساخنة تحت الضغط العالي (200 – 700 كغ / سم^2) وباستخدام مكابس هيدروليكية ، وباسطوانات مسخنة بالماء الساخن إلى درجة الحرارة 900°م ولذا فإن عملية الكبس تكون خطرة نوعاً ما وأحياناً تؤدي إلى الانفجار وعادة تكون الاسطوانات صغيرة وتتسع كحد أقصى لـ 10 – 25 كغ من العجينة وكإجراء احتياطي يجب فصل الكباس بواسطة جدار من الناقل الذي يتلقى الأنابيب المنبثقة (الأشكال 261 و 262) بالإضافة إلى أن المكبس نفسه قد يزود بأداة آمنة تحميه من الإنفجار . وهناك مكابس على سبيل المثال يكون الطاء فيها متصلاً بالأسطوانة بواسطة مشابك تمساحية . وإن ازدياد الضغط داخل الاسطوانة فوق 1200 كغ / سم^2 فإنه سوف يفوق القوة الميكانيكية للمشابك ولهذا فإنها سوف تتكسر ويُلقى قالب المسبك بعيداً بينما تتمدد الغازات داخل الاسطوانة بشكل حر .

إن أسباب الانفجارات خلال كبس المسحوق الأخرى وبدون مذيب لم تدرس بعد بشكل كامل وهي تشتمل على تفريغ الكهرباء المتجمعة بواسطة الاحتكاك المكثف ، الاحتكاك نفسه وانضغاط الهواء الساخن الموجود بين طبقتي العجينة . ويقترح Fleury أنه على الأغلب يتحول كل عمل الكباس إلى قدرة تؤدي إلى تسخين مفرط موضعي ومن ثم إلى بدء درجة حرارة الكتلة . وفي الحقيقة فإن المادة تضغط عند درجة حرارة عالية بحيث تكون المكونات الانفجارية حساسة بشكل خاص للاحتكاك والارتطام ، ومساحيق مثل نتروجليسرين ونتروالسيليلوز قد تنفجر بواسطة محرض خاص حراري بادئ ودقيق أو بواسطة محرض ميكانيكي ,

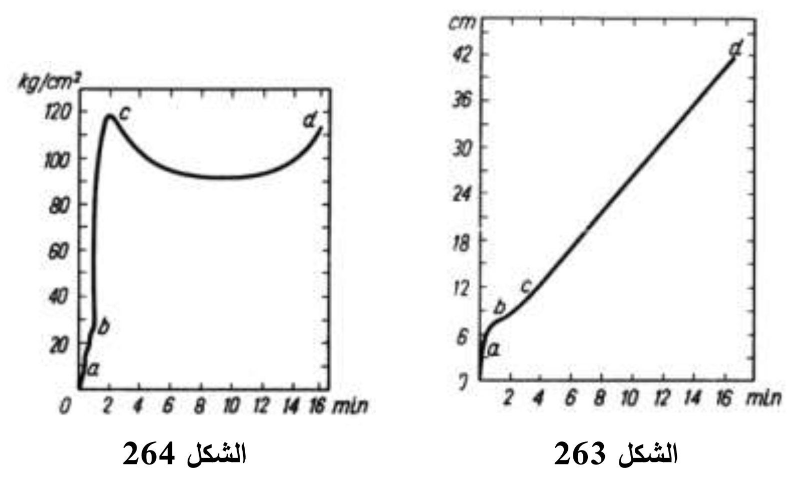
ويجب أن تكون عملية الكبس معروفة بالتفصيل وذلك لإدراك ومعرفة اللحظات الخطرة كما تفحص Fleury كبس المسحوق بدون مذيب وسجل مايلي :

(1) جدول بياني عن سرعة الكباس (الشكل 236) .

(2) جدول بياني عن اختلافات وتغيرات الضغط الهيدروليكي بتغير الزمن (الشكل 264) .

(3) رسماً بيانياً لسرعة الكباس (المنحني V في الشكل 265) وسرعة عمل الكباس (المنحني أ في الشكل 265) . ويمكن رؤية قسمين مميزين « ab و cd » لسرعة الكباس المختلفة في الشكل 263 حيث تكون سرعة القسم الأول عالية بشكل مميز ، وتتبع هذه بقسم انتقالي قصير « bc » والذي يمد إلى القسم الثالث « cd » الذي فيه السرعة ثابتة ومنتظمة .

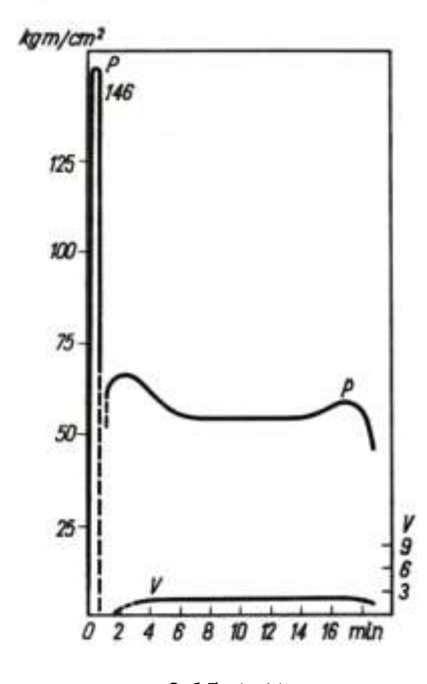
ويوضح الرسم البياني في الشكل 264 انه من النقطة (b) يبدأ ارتفاع مفاجئ في الضغط ويستمر لمدة الدقيقتين الأوليين ، بينما يظهر المنحني a في الشكل 265 أنه خلال الـ 30 دقيقة الأولى يزداد عمل المكبس بشكل عنيف مع انبعاث حرارة كثيفة وبعد ذلك تهبط إلى الصفر ، ولكن سرعان ماتزداد .



الشكل 264 الشكل 263

تنطبق هذه التبدلات مع المراحل التالية : أولاً يستمر عجن الكتلة لمدة نصف دقيقة وذلك عندما تتباطأ حركة الكباس وبالتالي لا يزال الضغط منخفضاً ليسبب

تدفق الكتلة عبر قالب الصب ، بعد ذلك يزداد الضغط وتتوقف الكتلة عن التدفق خارجاً . استخدم Fleury الرسوم البيانية المذكورة أعلاه لشرح بعض الانفجارات التي حدثت في مصنع اختباري في Sevran - Livry في أيلول وتشرين الأول من عام 1929



الشكل 265

في كل هذه الحوادث ، حدثت الانفجارات خلال المرحلة الأولى من الكبس (النقاط b على الرسوم البيانية في الأشكال 263 و 264) أي عندما يكون الضغط (40 كغ / سم^2) منخفضاً بشكل ملحوظ ودون الضغط الأعظمي ، لكن عندما تكون سرعة الكباس عالية بشكل طفيف (القسم a− b في الشكل 263) أما كمية الحرارة الناتجة عن الانتقال من عمل إلى القدرة الحرارية فقد كانت كبيرة جداً (المنحني أ في الشكل 265) وقد خلص Fleury إلى انه من الضروري تحديد سرعة الكباس الملائمة بشكل اختياري من أجل كباس ما ومن أجل كتلة مسحوق ما . ومن خلال كامل العملية يجب أن تعدل سرعة الكباس بحيث لا

تعطي كمية كبيرة وبشكل مفرط من الحرارة التي قد تؤدي إلى حدوث انفجار . الخطر يكون عظيماً بشكل خاص خلال الفترة الأولية من الكبس وذلك لان كمية الحرارة قد تكون أكثر بشكل استثنائي من الحرارة المنتجة والعوامل الأكثر أهمية التي تؤثر على كمية الكبس موجودة أدناه .

إن انسجام العجينة يكون مطلباً مسبقاً من أجل الضغط الجيد ، وهذا يعتمد بشكل رئيسي على الانسجام والتناسق الذي تمتزج فيه المكونات تحت الماء وعلى المعالجة المتجانسة بالهلام للكتلة بين الدلافين . الدقة غير الكافية أو التطبيق الناقص لكل عملية يمكن أن تكون ضارة بشكل عالي لعملية الكبس وأحياناً يكون رده واستخلاصه مستحيلاً ، بالإضافة إلى ذلك فإن نتائج الكبس تعتمد كذلك على حشوة الأسطوانة بصفائح ذات مواد معالجة بالهلام بشكل كامل قدر الإمكان وعلى البقاء على درجة حرارة متجانسة داخل الأسطوانة (من أجل عجينات نتروجليسرين تكون درجة الحرارة 90°م ومن اجل عجينات نترو ثاني إيثيلين جليكول تكون درجة الحرارة 70°م) وتملأ الأسطوانة بواسطة حشوة (تحميل) صامدة . وهناك طريقتين تختلفان من حيث اقتصاد المواد . وفي الطريقة الأولى تستخدم أقراص ذات قطر يساوي للقطر الداخلي للأسطوانة وتقطع من صفيحة وتجمع بعضها فوق بعض (تحميل على شكل طبقة بينية) .

وفي الطريقة الأخرى ، تلف الصفائح على شكل لفافة (حزمة) وبقطر مشابه للقطر المذكور أعلاه « تحميل على شكل بساط » وأول هذه الطرق يكون أكثر اقتصادية وذلك لان تقطيع الأقراص من الصفائح يترك كمية ملحوظة من القصاصات المتخلفة . وعلى الرغم من أنها يعاد دورانها من أجل الدلفنة إلا أن هذا يؤدي إلى زيادة في تكاليف التشغيل والدوران . والتحميل على شكل بساط يعطي فقط كمية غير هامة من القصاصات وذلك عندما تقص الحواف من صفيحة كبيرة ولذا فإن هذه الطريقة تستخدم بشكل واسع . وللحفاظ على درجة حرارة ثابتة ومتجانسة ضمن الأسطوانة لا يسمح لسطح الأقراص أو اللفات أن

تبرد خلال التقطيع أو أي عملية أخرى تسبق التحميل . ولمنع حدوث مثل هذا التبريد في العديد من البلاد تقطع صفائح المسحوق أو تلف فوق ألواح وطاولات مسخنة بالماء وبعد ذلك تشحن المادة مباشرة في داخل الأسطوانات التابعة للمكبس . وإن حدث وتوجب تبريد الأقراص أو اللفات ، فإن الأنابيب المنبثقة عن قالب السبك تكون غير مستوية وأحياناً ممزقاً ومشظى ويجب طرحه والتخلص منه .

إن انسجام الضغط يعتمد على انسجام الشحنة في المكبس ، كما أن كمية الضغط المطبق تعتمد على عدد العوامل فمثلاً كلما كانت درجة حرارة العجينة عادية كلما تعززت لدانة العجينة وبهذا يسهل الإنبثاق ويجعل من الممكن القيام بالضغط تحت ضغط نخفض .

ومن جهة أخرى هناك العديد من العوامل التي تؤدي إلى زيادة في الضغط أي إلى تقليل في الأبعاد لفتحات قالب السبك ، وامتداد (استطالات) لمخارج قالب السبك أو عدد كبير من الممرات بين الدلافين وذلك كما هو مذكور أعلاه . لذا فإن الضغط يتأثر بشكل كبير وبتفكك كتلة المسحوق وخاصة بواسطة محتوى النتروجين لنترو السيليلوز . ويجب تطبيق أعلى الضغوط على نترو السيليلوز بمحتوى نتروجين 12.0 – 12.3 % . ومع محتوى نتروجين أدنى أو أعلى ، يكون الضغط المنخفض لازماً وقد تشتمل الزيادة في محتوى عامل المعالجة بالهلام (مثلاً فوق 9 % من سينتراليت) على ضغط متزايد خلال عملية الكبس . وبشكل مماثل ، فإن الضغط يزداد عندما تستخدم عجينة ذات محتوى أكبر من نترو السيليلوز .

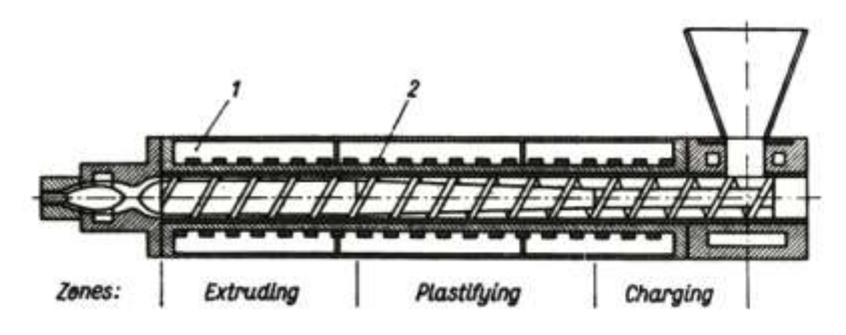
إلا أن الضغط قد ينخفض بشكل ملحوظ بواسطة إضافة كتلة من المواد مثل الغرافيت ، أكسيد المغنزيوم أو كلاهما معاً إلى المسحوق والتي تعمل كمادة تشحيم بواسطة التقليل من الاحتكاك الداخلي ، كذلك فغن وجود الغرافيت يقلل من خطر كهربة أنابيب المسحوق خلال عملية الانبثاق . كذلك تسهل عملية الكبس إن

تركت نسبة معينة من الماء في الصفائح القادمة من الدلافين ، كما أن نعومة السطح الخاص بالأنابيب المنبعثة بواسطة المكبس تتأثر بالعوامل التالية :

– زيادة في عدد ممرات الدلفنة .

– زيادة في طول قالب السبك .

إن استخدام نترو السيليلوز ذو المحتوى النتروجيني دون 12 % يزيد كذلك من نعومة سطح الأنابيب إلا أن إضافة السيليلوز المنترج بشكل عالي يكون ضاراً ضمن هذا السياق وذلك إذا ما تم إدارة عملية الإنتاج بشكل جيد .



الشكل 266

ويصبح السطح أقل نعومة بسبب :

(1) الزيادة في سرعة انبثاق الأنابيب .

(2) ارتفاع في درجة الحرارة للكتلة في الاسطوانة .

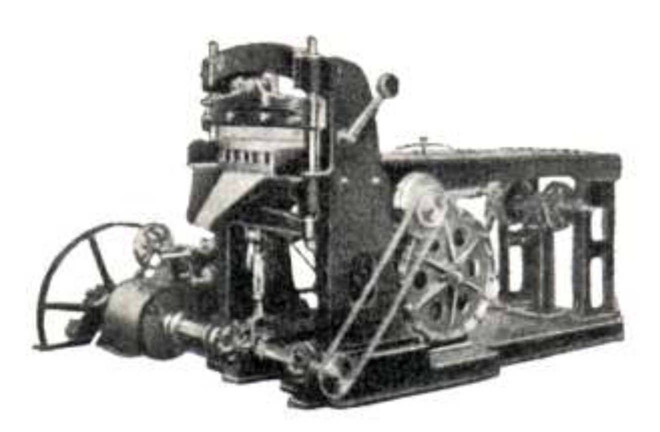
وأحياناً يفقد سطح الأنابيب نعومته إن ازداد محتوى سينتراليت في المسحوق فوق 9 % بينما يتحسن عندما يزداد محتوى نترو السيليلوز فوق 50 % ولقد تأكد اختبارياً أن العجينة المعالجة جيداً بالهلام والحاوية على 50 % من نترو السيليلوز و 12 % من محتوى N تعطي أنابيباً ذات سطح غير مستوي وخشن بينما العجينة الحاوية على نترو السيليلوز بنفس محتوى النتروجين ولكنه المؤلف من مزيج من نترو السيليلوز المنترج بشكل منخفض (حوالي 11 % من N)

ونترو السيليلوز المنترج بشكل عالي (حوالي 13 % من N) يعطي سطحاً أنعم وأملس .

إن القطر الخارجي للأنابيب المنبثقة بواسطة قالب السبك يكون اكبر إلى حد ما والقطر الداخلي يكون أصغر إلى حد ما من الأبعاد المطابقة لقالب السبك وهذا يكون بسبب أن العجينة تكون إلى حد ما لدنة فإنها تستطيل بعد أن يتوقف الضغط ، وكلما كان قالب السبك قصيراً كلما كان الامتداد كبيراً إلا أن قالب السبك الأطول يتطلب ضغطاً عالياً وهكذا فإنه تحت ضغط حوالي 12 % تقريباً . وعند استخدام قالب سبك أطول بشكل ملحوظ والتي تبلغ تقريباً 25 ملم فإن الضغط يجب رفعه إلى 400 كغ / سم^2 تقريباً وذلك من أجل نفس العجينة وبهذا يستحصل على نفس السرعة من إنبثاق الأنابيب ، وتحت هذه الشروط ، يصل التمدد والاستطالة إلى 5 % (تعود الأرقام المذكورة أعلاه لنموذج محدد من المسحوق فقط ، وهي تخلف من أجل النماذج الأخرى) كذلك فإن تمدد الأنابيب يعتمد على عوامل أخرى ، فهو يزداد مع زيادة سرعة الانبثاق ومع زيادة درجة حرارة الكتلة في الأسطوانة وحدوث الزيادة في محتواه من سينتراليت .

إن الزيادة في عدد الممرات بين الدلافين قد يؤدي كذلك إلى تمدد أكبر للأنابيب، كذلك يعتمد التمدد على محتوى النتروجين في نترو السيليلوز . وهكذا فإنه عند استخدام نترو السيليلوز الذي يحتوي تقريباً 11 % من N يكون التمدد أكبر من التمدد مع نترو السيليلوز الذي يحتوي 12.3 % من N ، بالإضافة إلى ما ذكر فإن انسجام وتناسق قطر أنابيب المسحوق يتأثر بعوامل عدة . فقد يستحصل على انسجام أكبر مع قوالب السبك الأطول وبالعدد المتزايد من الممرات بين الدلافين . كما أن الانخفاض في محتوى نترو السيليلوز إلى 50 % يقلل من انسجام أبعاد الأنبوب وهذا ما تفعله كذلك الزيادة في نحتوى سينتراليت ومؤخراً تم تقديم تقنية جديدة من أجل بثق عجينة المسحوق بدون مذيب والتي يتأثر فيها

الانبثاق بآلة البثق ذات الشكل اللولبي الدودي بدلاً من المكبس الهيدروليكي . وقد تم منح العديد من براءات الاختراع التي تدور حول



الشكل 267

استخدام المكابس اللولبية إلا أنها لم تشتمل على تفاصيل خاصة بتصميم المكبس إلا أنها تختلف من المكابس اللولبية المستخدمة بشكل واسع من أجل بثق القضبان البلاستيكية الأنابيب أو أية أشكال أخرى وهناك تمثيل بياني للمكبس اللولبي موضح في الشكل 266 .

التقطيع :

تقطع الأنابيب المذكورة أعلاه بواسطة مقطعة ورق (الشكل 276) ويجب أن يكون المسحوق دافئاً عندما يقطع (عند حوالي الدرجة 50 ْم) لذا فإن حوض المقطعة يسخن داخلياً بالماء الدافئ ، وهذا يجعل من الممكن الابقاء على درجة حرارة ملائمة وعلى لدانة المسحوق كما تمنع المسحوق من أن يبرد وبالتالي من التكسر عندما يقطع .

تصنيع المسحوق بدون مذيب في مصانع ألمانيا

الدليل الرمزي : كانت تتميز مساحيق نتروجليسرين الألمانية بالأحرف Ng l في بداية الاسم ، ويتبع هذا بأحرف تشير إلى الصيغة مثل : P . R من اجل المسحوق الأنبوبي ، Bl . P من أجل مسحوق الصفائح المربعة ... الخ .

كما ذُكر سابقاً (مسحوق نترو السيليلوز) . بعد ذلك أعطى رقماً يشير إلى القيمة الكالورية في أجزاء المئة من الكالوري /كغ ويتبع بالأبعاد والتي توضع ضمن قوسين فمثلاً هناك (1 - 4 – 4) - Ng l . BL . P . 12,5 والذي يعني مسحوق نتروجليسرين على شكل مربعات وبقيمة كالورية تبلغ 1250 كيلو كالوري / كغ وبأبعاد 4 ملم × 4 ملم × 1 ملم والرمز / 2 , 100) - 2 , 8 -Ngl.R.P (1 يعني مسحوق نتروجليسرين الأنبوبي ذو القيمة الحرارية 820 كيلو كالوري / كغ وبطول 100 ملم وبأقطار داخلية وخارجية تبلغ 2 و 1 ملم.

ولمساحيق ثاني جليكول ثاني نترات نفس الترميز مثل مساحيق نتروجليسرين مع اختلاف واحد وهو أن يشار للقيمة الكالورية بأحرف من أجل السرية .

حيث يشير الحرف (A) إلى القيمة الكالورية 930 ± 25 كيلو كالوري / كغ .

والحرف E يشير إلى القيمة الكالورية 740 ± 10 كيلو كالوري / كغ .

والحرف K يشير إلى القيمة الكالورية 690 + 40 −10 كيلو كالوري / كغ .

والحرف G يشير إلى القيمة الكالورية 690 + 20−10 كيلو كالوري / كغ .

فمثلاً Digl.R.P.G تتبع بالأبعاد بين قوسين وتعني مسحوق ثاني جليكول ثاني نترات الأنبوبي ذو القيمة الكالورية 690 + 20−10 كيلوكالوري / كغ . أما المسحوق DGDN فإنه يحتوي عادة على أملاح خفض اللهب ويشار إلى كميتها بواسطة الرقم الذي يشير إلى الحرف المشير للقيمة الكالورية مثل G . O فإنها تشير إلا أنه لا أملاح موجودة و G 1.5 تشير إلى نسبة الأملاح 1.5 % .

كذلك فإن المسحوق اللاوميضي الحاوي على نتروجواندين كان يسمى باسم « Gudol Pulver » وقد أشير إليها بالاختصار « GU » ويتبع بالتدليل الرمزي العادي الذي يعطي شكل حبيبات المسحوق وبعد ذلك يأتي الحرف الذي يعطي القيمة الكالورية , وعادة يكون (A) في مساحيق نتروجليسرين وتتبع بالرقم المشير لكمية الأملاح الخافضة للهب . يشار إلى غياب هذه الأملاح بـ O فمثلاً

Gu . BL . P .Ao يعني مسحوق Gudol ذو الرقائق المربعة وبقيمة كالورية 930 ± 25 كيلو كالوري / كغ بملح خافض للهب تبلغ نسبته 1.2 %

التصنيع :

تم ذكر هذه الطريقة وذلك كما جاءت واستخدمت في Krummel و Dunebeerg خلال الحرب العالمية الثانية حيث تم بداية تحضير عجينة المسحوق الخام والتي تتألف مكوناتها (وزن المادة الجافة من :

- نترو السيليلوز 70%
- الزيت الانفجاري (نتروجليسرين أو نترو ثاني ايثيلين جليكول أو نتروثلاثي ايثيلين جليكول أو نتروميتريول 30 %

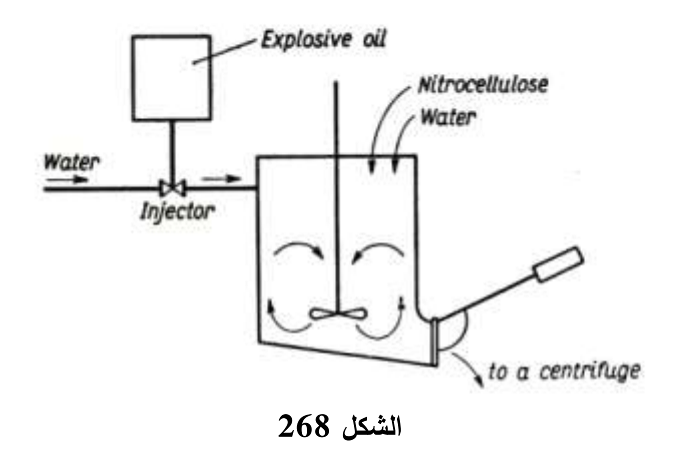
إن نترو السيليلوز المستخدم يتألف من مزيج ذو نوعين مختلفتين :

نترو السيليلوز المنترج بشكل عالي (N % 13,25 - 13,15) S ذو الذوبانية 10 % وبدرجة نعومة تبلغ حوالي 85 سم ونترو السيليلوز بشكل منخفض (N % 11,45 - 11,3) EH ذو الذوبانية 100 % وبدرجة نعومة تبلغ حوالي 90 سم . وبالنسبة لنترو السيليلوز المعبأ في عبوات محكمة السد (35 – 10 % من الماء) يحدد محتوى الماء بواسطة التجفيف لمدة 12 ساعة في درجة الحرارة 45 °م. بعد ذلك يمزج كلا النموذجين من نترو السيليلوز للحصول على محتوى النتروجين المطلوب . وفي Krümmed استخدمت خلطات ذات محتويات النتروجينية التالية :

I	N % 11.5	IV	N من % 12.6
II	N % 12.0	V	N من % 12.75
III	N % 12.2	VI	N من % 13.0

وقد استخدمت الخلطات II ، IV ، VI في أغلب الأحيان .

يوزن نترو السيليلوز في أكياس معالجة معطاة بالمطاط وتنقل بواسطة شاحنات كهربائية إلى الخلاط . يستخدم الزيت الانفجاري (وعادة ثاني نترو ثاني جليكول) على شكل مستحلب مائي ، ويسحب من الحاوية الخشبية المبطنة بالرصاص ويقدم من خلال آلة التلقيم إلى المحقن المائي الذي يتشكل فيه المستحلب المائي . ويقدم هذا المستحلب إلى الخلاط ويملأ بمستعلق مائي من نترو السيليلوز (الشكل 268) .



الشكل 268

الإندماج :

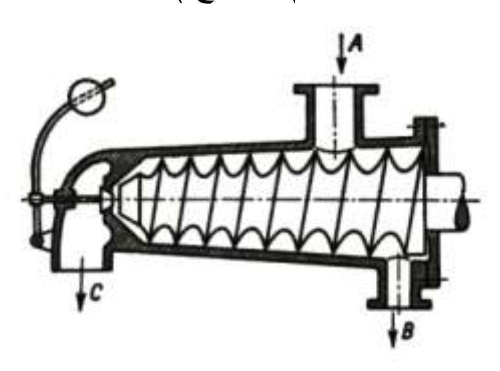
تسكب تقريباً 1.6م^3 من الماء و 280 كغ من نترو السيليلوز (وزن المادة الجافة) في خلاط بسعة 3 م^3 ويشغل محراك ميكانيكي بحركة عنيفة . وبعد مرور 10 دقائق من التحريك عندما يندمج كلا التعديلين (التغييرين) لنترو السيليلوز بشكل متجانس ، يتشكل ملاط في الماء . تقدم كمية 120 كغ من المستحلب المائي للزيت الانفجاري ويحرك الكل مدة 10 دقائق أخرى . وبعد ذلك سكب في طار مركزي . وبعد الطرد المركزي تحتوي العجينة على حوالي 35 % من الماء . يفرغ الطارد المركزي من محتوياته من الأسفل في أكياس مطاطية والتي توضع في أكياس قماشية كبيرة وتنقل بواسطة شاحنات كهربائية إلى المستودع حيث تحفظ العجينة الخام .

يجمع الماء الجاري من الطارد المركزي في صهاريج كبيرة التي تُحمل فيها جزيئات من العجينة الخام مع الماء المترسب في الأسفل . يعاد الماء النقي إلى الخلاّط ويبعد الراسب من أسفل الصهاريج من حين لآخر وبعدها تجمع كميات كبيرة .

التخزين :

تفرغ العجينة الخام من الأكياس على شكل طبقات رقيقة في صناديق خشبية كبيرة وبسعة 10.000 كغ ، وللحصول على عينة متجانسة ، تؤخذ كتلة من أجل المعالجة ولتحويلها إلى مسحوق على شكل طبقات عمودية . تنقل عجينة المسحوق الخام إلى مصنع قريب في Dünebery حيث يعالج على شكل دفعات جاهزة لاستخدام حسب الطريقة التالية :

لجعل العجينة الخام متجانسة في التركيب ، تمزج في أسطوانة خشبية كبيرة وتشحن في عجانات من نموذج Werner - Pfleiderer المسخنة إلى حوالي الدرجة 50 °م ، بعد ذلك تضاف المكونات المتبقية من المسحوق (سينترااليت أو أكراديت ، الغرافيت ، اكسيد المغنزيوم ... الخ) وذلك بالاعتماد على نموذج



الشكل 269

ونوع المسحوق . ومن العجانات ، يوضع المزيج في علب سدودة للهواء . ولضمان الحصول على نتائج جيدة في العمليات اللاحقة ، يسمح للعجينة أن تنضج وتتخمر لمدة حوالي أسبوع واحد ، وبعد النضج والتخمر ، تتم دلفنة المزيج

إلا أن محتواه من الرطوبة يجب أن ينخفض من 30 إلى 8 % وذلك بإمراره عبر مكبس حلزوني (الشكل 269) وذلك لتسهيل عمليات الدلفنة اللاحقة .

الدلفنة :

تتم هذه العملية باستخدام دلافين بقطر 40 سم وبطول 100 – 120 سم والتي تدور بسرعة 11 دورة لكل دقيقة . ومن أجل العجينة المصنوعة من ثاني نترو غليكول فإنها تدلفن لمدة 18 – 30 دقيقة . والصفائح المنبثقة من الدلافين تتم معالجتها بشكل كامل بالهلام . وفي مساحيق المدافع تترك نسبة 3 – 5% في الصفائح وذلك لأن هذا يسهل تشكل الأنابيب . ولتحمل المكبس لف صفيحة أو صفيحتين ذات حواف مستوية حول قضيب نحاسي يقطر 4سم تقريباً . وهذا يعطي شحنات بوزن 15 – 30 كغ والتي توضع في اسطوانات مكبس هيدروليكي . يتراوح قطر الاسطوانات من 17 – 24 سم وقد كانت درجة الحرارة عند ضغط مسحوق ثاني نترو ثاني جليكول 70 – 80 °م ومن أجل ضغط المسحوق ذو الأبعاد الكبيرة يستخدم المكبس Mamut والذي يمتلك اسطوانة بقطر 52 سم وبارتفاع شحنة 65 سم وبوزن شحنة يبلغ 210 كغ . بلغ الضغط المطبق 60 – 70 كغ / سم^2 وإن كان المسحوق المنبثق رطباً (3 – 5 % من الرطوبة) فإنه يجب تجفيفه إلى حد رطوبة 1.0 – 1.2 % .

المسحوق بدون مذيب في اليابان :

بدأ تصنيع المسحوق ذو الأساس المضاعف وبدون مذيب في اليابان في عام 1924 . ولقد بدا أن البحرية والجيش الياباني قد استخدم نموذجين من المساحيق ذات الأساس المضاعف / الجدول (186) /، وقد صمم المسحوق GOTSU MK1 من أجل استخدام المعدات المدفعية العادية . ويتميز بالحت الكيميائي المنخفض . وقد استخدم المسحوق GOTSU MK II بشكل أساسي في المدافع البحرية ذات البرج الدوار .

TABLE 186

Ingredients	Names	
	G OTSU Mk I	G OTSU Mk II
Nitrocellulose	63.9–64.3 (11.85% N)	58.9–59.3 (12.79% N)
Nitroglycerine	27.0	35.0
Centralite	4.0	2.5
Formyldiphenylamine	4.0	2.5
Inert compounds in proportion: Ammonium oxalate 50, Sodium bicarbonate 50, Graphite 10	1.1–0.7	1.1–0.7
Properties		
Heat of explosion (kcal/kg)	726–734	960–967
V_0 (L/kg)	979–980	892–893
t (°C)	2410–2427	3006–3025
f (m)	9946–10,016	11,077–11,148

الشحنات والمساحيق اللاوميضية :

تم تحضير الشحنات اللاومضية الأولى خلال الحرب العالمية الأولى ، وقد تطورت جراء ملاحظة Dautriche أن إضافة المسحوق الأسود يقلل ويوهن اللهب وحتى أنه يمنع بشكل كامل تشكل اللهب الثانوي ، لذا فقد أضاف الفرنسيون المسحوق الأسود (مسحوق نترو السيليلوز وخلال الحرب العالمية الأولى شحنوا بشكل منتظم جزء من آلة أمنية المدافع بمزيج مؤلف من تسعة أجزاء من المسحوق اللادخاني وجزء واحد من المسحوق الأسود .

وقد استخدموا في مدافعهم عبوات حريرية مضادة للهب مملوءة بطرطرات البوتاسيوم الهيدروجينية . وبما أن هذه المادة تقلل من السرعة الفوهية ، لذا فإنه تستخدم شحنة من المسحوق اللادخاني فمثلاً في مدافع من عيار 155 ملم أضيفت 305 غ من مسحوق BM7 لاستعادة السرعة الفوهية (شحنة بوزن 10 كغ من مسحوق BM7 وبكبسولة اشتعال بوزن 115 غ من المسحوق الأسود ، وعندئذ تستخدم ثلاثة أكياس بوزن 500 غ من طرطرات البوتاسيوم الهيدروجينية . وهناك طريقة أخرى تستخدم في فرنسا . وهي إضافة كريات مضادة للهب ومؤلفة

من أربعة أجزاء من نترات البوتاسيوم وجزء واحد من DNT إلى شحنات الوقود الدفعي .

توزن الكريات بحيث يكون غرام واحد لكل كرية وبثخانة 2 ملم ويقطر 15 ملم . تخاط الكريات في أكياس حريرية ، وبعد ذلك يعتمد على العيار فمثلاُ استخدمت 200 – 300 كرية من أجل مدفع بعيار 155 ملم تتصرف مثل هذه الكريات كشحنة وقود دفعي ولا تقلل من السرعة الفوهية ، استخدم الألمان الشحنات المضادة للهب الحاوية على كلور البوتاسيوم في الوقود الدفعي لمدافعهم . وكانت تعبأ الشحنات في عبوات من الحرير الصناعي أو القماش القطني بين القاعدة المقذوف والوقود الدفعي . وبشكل واضح فإن كل المواد المضافة المذكورة أعلاه تزيد من الدخان المتشكل وذلك عندما تشتعل الطلقات .

بعد الحرب العالمية الأولى استخدم مسحوق FNH الذي أُنتج في الولايات المتحدة الأمريكية ، وقد كان لا ومضياً وغير مسترطب وحسب واحدة من براءات الاختراع فقد كان مؤلفاً من :

نترو السيليلوز (13.15 % من N)	76 – 79 %
DNT	21 – 24 %
ثاني فينيل الأمين	1 %
أو نترو السيليلوز	84 %
DNT	10 %
فثاليت البوتيل	5 %
ثاني فينيل الأمين	1 %

ولقد تم اكتساب ميزة اللاوميضية بواسطة خفض حرارة الانفجار مع لإضافة DNT . وفي نفس الوقت ازداد الدخان ، والتراخيص (أو براءات الاختراع الممنوحة في فترة ما بين الحربين تضمنت أن الإضافة النوعية للمواد الغنية بالكربون مثل هيدرو السيليلوز المسحوقي ، يسهل الحصول على شحنات بلا

وميض , وفي الاتحاد السوفياتي استخدم مسحوق نتروجليسرين الذي استبدل فيه جزء واحد من نتروجليسرين بمركبات النترو العطرية . وخلال الحرب العالمية الثانية استخدم مسحوق لا وميضي بشكل واسع والحاوي على نتروجواندين (في ألمانيا يسمى باسم مسحوق Gudol) إن فكرة إضافة نتروغواندين إلى المسحوق اللادخاني قد أخذها بعين الاعتبار Vieille فقد اقترح إضافة نتروجواندين لخفض تآكل المسحوق . درس هذه الفكرة العديد من العلماء مثل : (Recchi) .

ولقد كان تصنيعه صعباً وذلك لأنه يجب تقديم نتروجواندين إلى كتلة المسحوق في حالة مقسمة إلى خمسة أجزاء وإلا فإن المسحوق لايكون متجانساً. لذلك فإنه في بعض المصانع استخدمت طرق عدة للحصول على نتروغواندين على شكل غبار ناعم .

إن كمية كبيرة من نتروجواندين سوف يكون أمراً صعباً جداً ، ولن يكون من أجل استبدال نتروجليسرين بثاني نترو ثاني إثيللين غليكول والذي يعطي المسحوق لدانة عالية ، وهذا الأمر يمكّن المادة الأجنبية على الاتحاد والاندماج في كتلة المسحوق بينما تحتفظ بشكلها البللوري .

إن المسحوق الحاوي على نتروجواندين مساوئ معينة فهو أكثر ضعفاً من المذيب بدون مذيب وذلك بسبب وجود نتروغواندين أي المادة غير الموجودة في المادة الغروانية للمسحوق .

ومن جهة أخرى فإنه يمتاز بأنه لا يزيد الدخان إلى حد معين وملحوظ ، وكذلك تضاف كميات صغيرة من المواد المضادة للهب مثل نترات البوتاسيوم أو أحياناً هيدروالسيليلوز المسحوقي والتي تضاف إلى هذا المسحوق . إن تركيب المسحوق من هذا النمط وكذلك المساحيق الأخرى بدون مذيب والمصنعة في ألمانيا خلال الحرب العالمية الأقوى ملخصة في الجداول 187 – 191 .

TABLE 187

FLAKE POWDER FOR TRENCH MORTARS, HOWITZERS AND FIELD GUNS [42]

No.	Purpose	Dimensions	Composition (%) Nitrocellulose	Nitrocellulose Nitrogen %	Nitroglycerine	Nitrodiglycol	Nitroguanidine	Centralite	Acardite	Graphite	Magnesium oxide	Potassium sulphate	Other ingredients*	Calorific value (kcal/kg)
1	8 cm trench mortar	Flakes 1×1×0.2	54.5	13.0	44.0	–	–	1.1	–	0.05	–	–	0.35	1250
	7.5 cm infantry gun	Rings 0.4×60/30	54.5	13.0	44.0	–	–	1.1	–	0.05	–	–	0.35	1250
	7.5 cm infantry gun	Rings 73.5×0.8	54.5	13.0	44.0	–	–	1.1	–	0.05	–	–	0.35	1250
2	10.5 cm field howitzer	Flakes 3×3×0.8	60.2	13.0	–	39.0	–	0.3	–	–	–	–	0.5	1050
	10.5 cm field howitzer	Flakes 4×4×1.2	60.2	13.0	–	39.0	–	0.3	–	–	–	–	0.5	1050
3	10.5 cm field howitzer	Flakes 10×10×0.2	60.2	13.0	–	39.0	–	0.5	–	–	0.05	–	0.25	1050
4	Heavy howitzer	Rings 1.9×15/4	59.1	13.0	–	40	–	0.3	–	0.05	0.05	–	0.5	1050
5	No full information	?	63.65	13.0	–	35.8	–	–	0.5	–	0.05	–	–	1050
6	No full information	?	54.4	13.0	–	44.5	–	–	0.5	0.05	0.05	0.5	–	1050
7	No full information	?	38.0	13.0	–	31.2	30.0	–	0.5	0.1	0.2	–	–	1050
8	To reinforce the primer	?	54.2	13.0	44.4	–	–	–	1.3	0.05	0.05	–	–	1250

* No full information.

TABLE 188

TUBULAR POWDER WITHOUT NITROGUANIDINE FOR ANTI-AIRCRAFT AND HEAVY GUNS [42]

No.	Purpose	Composition (%) Nitrocellulose										
			Nitrogen %	Nitrodiglycol	Centralite	Butyl phthalate	Graphite	Magnesium oxide	Potassium sulphate	Vaseline	Dimensions	Calorific value (kcal/kg)
1	3.7 cm anti-aircraft gun	68.2	12.0	29.2	2.2 or 1.7 +0.5 of acardite	—	0.1	0.1–0.25	0.05–0.2	—	195×2/0.85	820–870
2	8.8 cm anti-aircraft and 10 cm K18 heavy gun	67.65	12.0	29.0	3.0	—	0.1	0.25	—	—	490×4.9/2.1	825
3	8.8 cm anti-aircraft gun	64.1	12.0	27.5	5.3	0.90	0.1	0.25	—	1.85	?	730
4	7.5 cm (40) tank-mounted gun	61.5–64.1	12.0	26.4–27.0	7.5–8.0 or 9.25 and 0.8 of diphenylurethane	0.65–0.8	0.1	0.25	2.0	1.6–1.8	420×3.8/1.5	690–700

TABLE 189

CANNON TUBULAR POWDER WITH NITROGUANIDINE [42]

No.	Purpose	Composition (%)												
		Nitrocellulose												
			Nitrogen %	Nitrodiglycol	Nitroguanidine	Ethylphenylurethane	Diphenylurethane	Acardite	Graphite	Magnesium oxide	Potassium sulphate	Dimensions	Calorific value (kcal/kg)
1	8.8 cm anti-aircraft gun	43.5	12	18.65	30	3.75	3.25	0.5	0.1	0.25	—	?	750
2	8.8 cm anti-aircraft gun	39.5	12	16.9	30	5.0	4.25	—	0.1	0.25	4.0	?	750

TABLE 190

TUBULAR POWDER WITH SUBSTITUTES [42]

No.	Purpose	Composition (%)															
		Nitrocellulose															
			Nitrogen %	Nitrodiglycol	Nitroguanidine	DNT	Nitronaphthalene	Centralite	Acardite	Ethylphenylurethane	Diphenylurethane	Hydrocellulose	Graphite	Magnesium oxide	Potassium sulphate	Dimensions	Calorific value (kcal/kg)
1	8.8 cm anti-aircraft and other ground guns	69.7–69.9	12	14.8–15.0	—	10	2	3	—	—	—	—	0.1	0.15	—	490 × 4.9/21	690–730
2	All guns, commonly used (Universal powder)	60.55	12	25.95	—	4	2.5	3.75	—	—	—	3	0.1	0.15	—	?	730
3	Various guns	44.0	12	18.85	20.0	3.5	2.0	—	0.4	1.5	1.5	4.0	0.1	0.15	4.0	?	720

TABLE 191

TUBULAR POWDER FOR NAVAL GUNS [42]

No.	Purpose	Composition (%)															
		Nitrocellulose															
			Nitrogen %	Nitrodiglycol	Nitrotriglycol	Nitroguanidine	Nitronaphthalene	Centralite	Acardite	Ethylphenylurethane	Diphenylurethane	Butyl phthalate	Graphite	Magnesium oxide	Potassium sulphate	Dimensions	Calorific value (kcal/kg)
1	All guns, commonly used	69.38	12.2	25.27	–	–	–	5	–	–	–	–	0.1	0.25	–	?	820
2	All guns, commonly used	65.5	12.2	23.9	–	–	–	9	–	–	–	1.25	0.1	0.25	–	?	730
3	All guns, commonly used	65.7	12.2	23.95	–	–	7	2.5	0.5	–	–	–	0.1	0.25	–	?	730
4	Signal rescue charges	58.55	12.2	–	25.1	–	–	12	–	–	–	–	0.1	0.25	4	?	650
5	37 cm gun SKC/32	35.5	12.2	21.75	–	40.0	–	–	0.5	0.7	0.7	–	0.1	0.25	0.5	?	820
6	Most important guns	42.45	12.0	18.2	–	25.0	–	–	–	4.5	4.5	–	0.1	0.25	5.0	?	730

وفي بريطانيا تضاف كميات صغيرة من كريوليت الصوديوم أو البوتاسيوم (فلورايد البوتاسيوم الألمنيوم) إلى مسحوق نتروجليسرين الحاوي على نتروجواندين . وحسب رأي Pring فإن المسحوق بنسبة 55 % من نتروجواندين الحاوي على نتروجواندين . وحسب رأي Pring فإن المسحوق بنسبة 55 % من نتروجواندين الحاوي وكريوليت لا يعطي لهباً في كل عيارات المدفع إلى ما يقارب 6 إنش (40 سم) . إن شحنات هذا المسحوق تكون أقسى كي تشتعل وبهذا فإنها تتطلب كمية أكبر من المسحوق الأسود كمفجر . وهذا بدوره يزيد من ميزة الدخانية وذلك لأن معظم الدخان الناشئ عند الاشتعال مع السحوق اللادخاني يكون مشتقاً من مفجر المسحوق الأسود والمواد الأخرى تم اقتراحها من أجل المسحوق اللاومضي بدلاً من نتروجواندين الذي يشتمل على أمينو رباعي والتي تطرح بسبب استرطابيتها وميثللين اليوريا . ولقد وجد مؤخراً أن أملاح الكازيوم تمنع تشكل اللهب الثانوي .

المسحوق اللادخاني مع البنيثرايت Penthrite :

خلال الحرب العالمية الثانية حاول الألمان استخدام البنثرايت كمكون للمسحوق اللادخاني .

TABLE 192
THE COMPOSITION OF NIPOLIT

Ingredients	Tubes 80 × 27/9.1	Cords 50 × 9.1
Nitrocellulose (12.6–12.7% N)	34.1	29.1
Dinitrodiethyleneglycol	30	20
Penthrite	35	50
Magnesium oxide	0.05	0.05
Graphite	0.1	0.1
Centralite or urethane	0.75	0.75

إن البنثرانيت على الرغم من كونه إستير نتريك لا يذيب نتروالسيليلوز وبهذا يحبس بنيته البلورية في كتلة المسحوق ويسبب حدوث تقصف (مثل نتروجواندين) كما أن تقديم كميات كبيرة من بنثرايت إلى كتلة المسحوق كان ممكناً فقط عندما

استخدم ثاني نترو ثاني اثيللين غليكول والذي كما هو معروف يعطي مسحوقاً أكثر لدانة وذو مقاومة ميكانيكية . إن المسحوق الحاوي على بيمثرايت (Nipolit) قد تم تصنيعه على مجال ضيق . وقد كانت عملية التصنيع هي نفسها كما في مساحيق نتروجواندين الأخرى . إن تركيب Nipolite معطى في الجدول 192 .

المسحوق اللادخاني الحاوي على مركبات نتروأليفاتي :

أوصي باستخدام هكسا نترو إيثان كمكون للمسحوق اللادخاني , وهو مذيب جيد لنترو السيليلوز وبسبب قدرته العالية على الانفجار فإنه يستطيع أن يقدم وقوداً دفعياً ذات طاقة عالية . وقد كان يعتقد أن الجيش الألماني استخدم المسحوق اللادخاني الحاوي على هكسا نترو إيثان في عام 1915 عندما قصفوا بالقنابل باريس .

إن التصنيع المعقد والمكلف لهكسانتروإيثان قد منع استخدام هذه المادة فيما بعد كمادة مكونة في المسحوق اللادخاني . واليوم هناك اتجاه نحو استخدام المركبات نترو الأليفاتية المتاحة بسهولة كبيرة من نتروبارافينات البسيطة . وهكذا فقد اقترح Aerojet - General في Sackamento في كاليفورنيا استخدم مزيج بنسبة 50 / 50 من :

bis(2,2 dinitropropyl-) formal (I))

و bis (2,2 dinitropropyl) - acetal (II) كـ " nitro plasticizer " .

إن خليط كلا المركبين يكون سائلاً والمنتجات المستحصل عليها من نترو إيثان تكون حسب سلسلة التفاعلات التالية :

$$CH_3CH_2NO_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_3CH(Cl)(NO_2) \xrightarrow[K_2CO_3]{NaNO_2} CH_3C(NO_2)(NO_2^{\ominus}K^{\oplus}) \xrightarrow{H^{\oplus}}$$

$$\longrightarrow (H_3C)(H)C(NO_2)_2 \xrightarrow[(H_2SO_4)]{CH_2O} CH_3-C(NO_2)_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-C(NO_2)_2-CH_3 \quad \text{I}$$

$$(H_3C)(H)C(NO_2)_2 \xrightarrow[(BF_3)]{CH_2O,\ CH_3CHO} CH_3-C(NO_2)_2-CH_2-O-CH(CH_3)-O-CH_2-C(NO_2)_2-CH_3 \quad \text{II}$$

لم يكشف النقاب عن سر تركيب الوقود الدفعي . فقد كان معروفاً فقط أن الوقود الدفعي يحتوى على بيركلورات الأمونيوم كمادة مؤكسدة ولها كثافة عالية

المسحوق اللادخاني من أجل الصواريخ :

في فترة ما بين الحربين وبعد عام 1930 بدأت عدد من البلدان (مثل ألمانيا وبريطانيا) تصنيع مسحوق ذو أساس مضاغف من أجل الصواريخ وفي بريطانيا (حسب رأي Wheeler و Whitbaker و Dike) تم تصنيعه على شكل أنابيب بقطر 12 إنش و 3 إنش و 4.3 إنش ، أما عن تركيب مساحيق الصواريخ الألمانية فهو معطى في الجدول 193 .

كذلك تم تحضير أنابيب ذات قطر أكبر ونسب الثخانة الكبيرة فإن زمن الاحتراق لأنابيب المسحوق كان حوالي 3 – 4 ثواني تحت تأثير ضغط حوالي 10 كغ / سم^2 .

أما بالنسبة لتركيب فإن مسحوق نتروجليسرين (ذو المحتوى المنخفض نسبياً من NG و DEGN بدون مذيب) هو نفسه المستخدم عادة بدون مذيب طيار وذلك من اجل الأسلحة النارية كما أنه يمتاز بميزة تستدعي تفحص استخدامه من أجل الدفع الصاروخي .

TABLE 193

ROCKET POWDER [42]

No.	Purpose	Composition (%) Nitrocellulose	Nitrogen %	Nitrodiglycol	Acardite	Ethylphenylurethane	Diphenylurethane	Hydrocellulose	Wax E	Vaseline	Magnesium oxide	Potassium sulphate	Dimensions	Calorific value (kcal/kg)
1	"Universal" powder for all rocket launchers	60.0–60.2	12.6	35.3	—	1.4	1.0	1.5	0.35	0.25	0.25	0.8	?	900
2	For 30 cm rocket launcher	59.05	12.6	34.8	0.5	1.9	—	3.0	—	0.5	0.25	—	?	865

(1) حيث أن الغازات المنبعثة عند الاحتراق تكون مضيئة بشكل كثيف ، وأحياناً تكون الجزيئات غير الشفافة والملونة بلون قاتم ليست مرئية للعين المجردة، فمثلاً نترو السيليلوز غير المذاب الشوائب المختلفة ، الأنسجة التي تكون دوماً موجودة في حبيبات المسحوق تمتز هذا الإشعاع بسهولة أكبر من كتلة المسحوق عديمة اللون أو ذات اللون الفاتح ، أما درجة الحرارة في جوار هذه البقع القاتمة تكون أعلى منها في كامل الكتلة وحتى يمكن أن تكون أعلى بشكل كافي لتقديم احتراق المسحوق المحيط . وهذا يخلق خطر الاحتراق غير المنتظم في نقاط عدة داخل كتلة المسحوق ، مسببة حبيبات المسحوق أن تتصدع وتتكسر .

كذلك فإنه يسبب زيادة مفاجئة في سطح حبيبات الاحتراق وارتفاعاً في الضغط الذي قد يؤدي إلى انفجار الصاروخ (تفجر علبة الصاروخ الفولاذية), وقد تم ملاحظة حوادث من هذا النوع مع مساحيق نتروجليسرين اللادخانية ذات الثخانة النسيجية التي تزيد عن 15 ملم .

وبعد مرور فترة معينة وجد أن إضافة عوامل الإظلام (الإعتام) يمنع حدوث الاحتراق السابق لآوانه لكتلة المسحوق دون السطح (إلى الأسف) من السطح . ولهذا فقد استخدم لهذا الغرض مصباح أسود و Nigrosin . وأخيراً تم تبني

عامل الإظلام أسود الكربون الذي يكون على شكل ناعم ودقيق جداً والمستخدم في صناعة المطاط بحبيبات بقطر يتراوح من 0.025 – 0.5 μ . كما أنه يضاف إلى المسحوق بكمية 0.01 – 0.2 % وزناً . كذلك فإنه مما يُنصح به إضافة بعض الغرافيت ، وذلك كما استخدم سابقاً لتسهيل انبثاق كتلة المسحوق بدون مذيب طيار

(2) إن المسحوق المخصص من أجل الصواريخ عادة ما يكون على شكل حبيبات مثقبة ذات قطر كبير وبشكل ملحوظ يكون أكبر من قطر الأنابيب المستخدمة من أجل شحنات المدافع . وهذا يجعل عملية الإنتاج من أجل بثق كتلة المسحوق أمراً معقداً جداً .

(3) يحترق المسحوق في الصواريخ تحت ضغط منخفض جداً من أكثر من الضغط المستخدم في الأسلحة النارية (وعادة يكون دون 2000 ليبرة / إنش مربع كذلك فغن معدل احتراقه يكون منخفضاً بشكل ملحوظ .

إن كل من الضغط المنخفض ومعدل الاحتراق المنخفض مع شكل المسحوق ومقصورة الاشتعال والمخصصة من أجل الصواريخ تؤدي إلى تفاعل غير معروف تماماً في الأسلحة النارية ويدعى بـ " الاحتراق الرنيني " والذي يتميز بتذبذب دوري للضغط . وقد يكون سبب هذا هو عدم استواء المسحوق ووجود قطرات من نتروجليسرين فيه وهذا الأمر قد درس سابقاً ص 647 .

يمكن أن يخفف الاحتراق غير المنتظم بواسطة حفر فتحات نصف قطرية في النموذج اللولبي على طول أنبوب المسحوق أو أن يغمس قضيب غير قابل للاشتعال في داخل التثقيب . يستخدم قضيب الاستقرار هذا في العديد من الصواريخ اليوم .

وقد أظهرت التجربة في مجال استخدام شحنات كبيرة من مسحوق نتروجواندين أن أنابيب المسحوق ذات القطر الكبير تكون غير آمنة لأن تستخدم بسبب الضغوط الداخلية التي تنشأ فيهم خلال التبريد . وبينما يحترق المسحوق قد

يتصدع الأنبوب بسبب الضعف الموضعي للجدران وبسبب ضغط الغازات عندها يزداد سطح احتراق المسحوق ويرتفع الضغط وقد ينفجر الصاروخ .

في الصواريخ السوفيتية والألمانية الصغيرة استخدمت شحنة مسحوق مصنوعة من حزمة من أنابيب المسحوق ذات القطر الصغير (مثلاً ما يقارب 20 ملم) والضغوط الداخلية في هذه الشحنات لم تكن قوية بما فيه الكفاية لأن تكون خطرة . ففي بريطانيا العظمى والولايات المتحدة الأمريكية استخدم مسحوق ذو حبيبات غير مثقبة وصليبية الشكل من أجل الصواريخ ذات العيار الثقيل .

وفي هذه الشحنات كانت الضغوط الميكانيكية أقل أهمية من الشحنات الأنبوبة . وهناك تعديل آخر والذي يتألف من التبريد البطيء جداً من الشحنات بعد عملية الانبثاق والتقطيع ، وهذا التغيير استدعى وجود منشآت وتراكيب جديدة وتمديد عملية التدفق ، لذا فقد تم تعديل طريقة جديدة كانت الشحنات فيها مصبوبة (مسبوكة) ، وهذا الأمر سوف نناقشه لاحقاً .

إن تركيب مسحوق نتروجليسرين المعد من أجل دفع الصواريخ يكون مشابهاً لتركيب المسحوق التقليدي والعادي ، أما عن تركيب الوقود الدفعي الصاروخي الألماني المصنع خلال الحرب العالمية الثانية فهو معطى في الجدول 193 .

وقد قدم Serebryakov التركيب التالي لمساحيق الصاروخ :

مسحوق الصاروخ (الأمريكي) J . P . N يتألف من :

نترو السيليلوز (12.2 % من N)	51.5 %
نتروجليسرين	43.0 %
فثاليت ثاني الايثيل	3.5 %
كاربا ميت	1.0 %
سلفات البوتاسيوم	1.25 %
الشمع	0.80 %
أسود الكربون	0.2 %

الرطوبة 0.6 %

مسحوق الصاروخ الأمريكي M . R . N يتألف من :

نتروالسيليلوز (12.2% من N) 56.5 %

نتروجليسرين 28.0 %

فثاليت ثاني الايثيل 3.0 %

مركبات النترو العطرية 11.0 %

كارباميت 4.5 %

الشمع 0.08 %

الرطوبة 0.6 %

والمسحوق الألماني يتألف من :

نترو السيليلوز (12.2 % من N) 64.5 %

DGDN 29.0 %

DNT 11.0 %

شمع Caudelilla 1.0 %

أسود الكربون 0.35 %

الرطوبة 0.5 %

وبالنسبة لـ Ley فإن المسحوق اللادخاني البريطاني من أجل صواريخ بـ 2 إنش يتألف من :

نتروجليسرين 50 %

نتروالسيليلوز 41 %

سينتراليت 9 %

وقد كان المسحوق على شكل أنابيب بقطر 4 سم وبطول 1 سم تقريباً والصواريخ اليابانية بقطر 10 – 20 سم تشحن بالمسحوق المؤلف من :

نتروجليسرين 27 %

نترونفتالين	7 %
نترو السيليلوز	60 %
سينتراليت	3 %
سلفات البوتاسيوم	4 %

وقد كان هناك اهتمام بالغ بالميزات الميكانيكية لمسحوق الصواريخ اللادخاني وقد نشأ هذا من الحاجة لعدم التجزئة الفيزيائية خلال التصنيع ، التخزين والإطلاق .

إن أي نقص أو عيب مثل التصدع ، التشوه أو الضغط الذي قد يؤدي إلى تصدع في طريقة (منهج) الاحتراق ، يمكن أن يسبب قصوراً باليسيتياً جدياً . وهذا السلوك الناقص والمختل يكون عرضة بشكل خاص للحدوث في حبيبات المسحوق ذو الأساس المضاعف والكبيرة المنبثقة ساخنة تحت الضغط .

وحسب رأي Steinberger فإن المشاكل الأساسية التي تعتمد على الميزات الفيزيائية للوقود الدفعي هي :

(1) التبدلات والتنوعات الحرارية :

حيث يمكن تعرض حبيبة الوقود الدفعي الصلبة لدرجة حرارة تتراوح من شروط وحالة درجة الحرارة المنخفضة في الجو العلوي إلى الحرارة الاستوائية كما أن الحبيبة يجب أن تكون قصيفة بشكل كبير في درجة الحرارة المنخفضة ولا طرية جداً في درجات الحرارة العالية ، ويمكن أن تزداد وتتفاقم المشكلة بالترابط – المغلّف (السطحي) وذلك لأن عوامل التمدد المختلفة للعلبة المعدنية والوقود الدفعي يمكن أن تقدم وتعطي تأثيراً مؤذياً جداً .

(2) انهيار وتداعي الحبيبة :

تتواجد هذه المشكلة في بعض الصواريخ حيث يمكن بتباين ممكن تقديره في الضغط أن يتطور وينمو بين النهايات الأمامية والخلفية للصاروخ ويعرض الأخير

لقوى ضاغطة والتي يمكن أن تقصره لذا فإنه من المرغوب به استخدام وقود دفعي ومقاومة عالية للشد .

(3) تمدد الحبيبة :

هذه المشكلة هي عكس (2) وقد تكون خطرة في بعض الصواريخ ويجب أن يكون الوقود الدفعي قابلاً للثني بشكل كافي وذلك ليلاءم التمدد بدون حدوث تكسر أو تصدع .

يقترح Steinberger أن الوقود الدفعي للوحدات ذات Case - bonded يجب أن تمتلك مقاومة للشد أكبر من 50 ليبرة / إنش مربع واستطالات أعظم من 15 % . وحسب رأي Bynton و Schowengardt فإن التطبيقات العديدة تتطلب مقاومة للشد عظمى تصل إلى 120 ليبرة / إنشمربع واستطالة بمقدار 30 % .

إن الصعوبة في تصنيع حبيبات كبيرة يمكن تجاوزها بواسطة استبدال الطريقة الكلاسيكية لانبثاق المسحوق بطريقة جديدة تنتج شحنات مسبوكة من الوقود الدفعي ذو الأساس المضاعف .

الوقود الدفعي المسبوك ذو الأساس المضاعف :

تتألف العملية من تحميل القالب بحبيبات من مسحوق نتروالسيليلوز وملأ الفراغات البينية بين الحبيبات بمحلول مادة التلدين نتروجليسرين . وهذا يؤدي بمسحوق نترو السيليلوز أن يتضخم كي تتم معالجته بالهلام بمكونات في حالة سائلة وذلك ليشكل مادة صلبة قرنية عند تسخين القالب .

يبدو أن هذه التقنية قد أخذ بها في العديد من البلاد وتم تطويرها خلال الحرب العالمية الثانية . ففي ألمانيا وبسبب النقص والحاجة لنتروجلسيرين ونتروالسيليلوز ، استخدم TNT كمكون أساسي . كما أن تركيب العديد من أنواع الوقود الدفعي ذات الأساس المضاعف المسبوكة والحديثة (حسب رأي Sutton و J . Taylor

موضح في الجدول 194 . والجدول 195 يوضح الميزات الفيزيائية الكيميائية للوقود الدفعي I .

إن الميزة الأساسية لشحنات الوقود الدفعي المصبوبة تتألف من السهولة التي يتم بها تحضير شحنات كبيرة جداً بدون معدات مكيفة جداً ، كما أن أمان وسلامة هذه العملية يكون أعلى من أمان عمليات الانبثاق التقليدية بالإضافة إلى أن كلفة التشغيل تكون منخفضة نسبياً .

TABLE 194

Ingredients	Propellant numbers (given by the author of this book)			
	I	II	III "OV"	IV
Nitrocellulose	45–55	47.0	58.6 (12.6% N)	60.0
Nitroglycerine	25–40	37.7	24.2	37.8
Plasticizer (mainly dimethylphthalate)	12–22	14.0	9.6	–
DNT	–	–	6.6	–
Ethyl centralite	–	1.0	1.0	0.9
Diphenylamine	1–2	–	–	0.2
Carbon black or graphite	–	0.3	0.1	0.2

TABLE 195

Constants	Figures
Adiabatic flame temperature (°F)	2600–4000
Typical sea level specific impulse, (sec)	160–220
Burning rate of 1000 lb/in² (kg/cm²) and 70°F (21°C) (in./sec)	0.22–0.3
Burning rate exponent (equation $V=k.p^n$)	0.1–0.8

وحسب رأي Sutton فإن المواد المضافة في الشحنات ذات الأساس المضاعف المسبوكة ، تتراوح من 5 – 30 % والهدف من هذه الكميات هو تحسين الميزات الفيزيائية للمسحوق ، تسهيل التصنيع ومنح استقرارية أفضل تحت شروط تخزينية معينة ومتنوعة ، كتب وإيقاف اللهب ومنع حدوث الاشتعال الذي يسببه إشعاع الطاقة عبر الحبيبة نصف الشفافة وبالنسبة لـ Sutton فإن الزيادة

في محتوى نترو السيليلوز للشحنة عادة يحسن من قوته الميكانيكية وهناك وصف لتقنية العملية مذكور أدناه .

تقنية السبك والصب :

حسب المعلومات المطبوعة والمنشورة فإنه هناك طريقتين قيد الاستخدام (1) عملية صب وسبك المسحوق . (2) سبك الملاط .

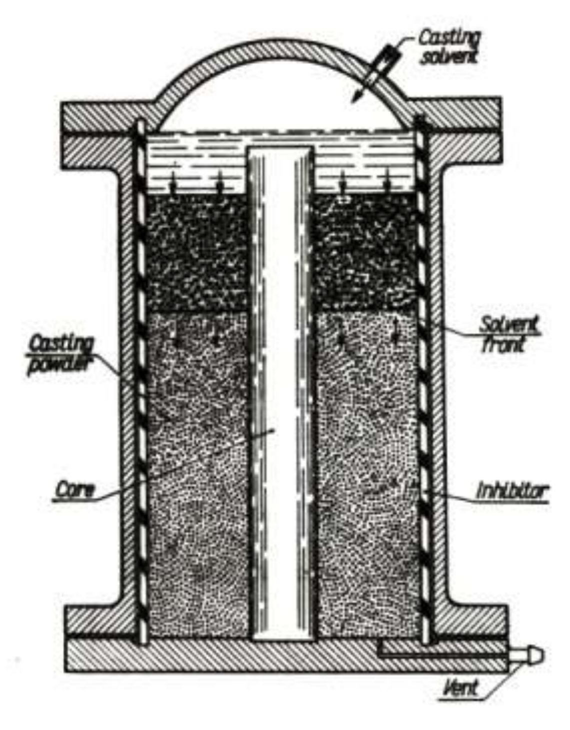
عملية صب المسحوق :

هذه العملية هي من أكثر العمليات استعمالاً وتغلباً والخاصة بتحضير شحنات من المسحوق ذو الأساس المضاعف بأي حجم وأي شكل . حيث تتألف الخطوة الأولى من تحضير مسحوق مسبوك مؤلف من نترو السيليلوز وكل المكونات الصلبة وجزء من المادة الهلامية غير الانفجارية مثل الكارباميت (سينترانيت) فثاليت ... الخ . يضاف المذيب (الكحول – الايثر) إلى الخليط وتحضير خيوط بقطر 1 ملم بواسطة طريقة البثق العادية ويقطع إلى قطع بطول 1 ملم . يزال المذيب بواسطة التجفيف ، يصب المسحوق المصبوب في قالب ذو جوف الشكل المطلوب للشحنة القادمة (المستقبلية) " الحبيبة " (الشكل 270) وعادة يكون قالب السبك مبطناً داخلياً بأسيتات السيليلوز أو صفائح سيللوز الاثيل التي تشكل مانعاً وعائقاً للحبيبة النهائية وذلك إن تم احتراق الحبيبة من الداخل إلى الخارج (كما في معظم حبيبات الوقود الدفعي الصلبة المستخدمة في الصواريخ الكبيرة) .

إن ثخانة صفيحة المانع (العائق) قد تتراوح من 3 – 12 ملم كما أن قعر القالب قد يغطى بنفس المادة . ويجب أن يزود القالب بمعدات من أجل إخلاء ولتكييف الضغط (ليصبح مساوياً للضغط العادي للجو) يملأ المسحوق المصبوب 2 / 3 القالب ، بعد ذلك يفرغ داخل القالب لإبعاد الهواء وأبخرة المذيب المتبقية . تملأ الفراغات بين الحبيبات من المسحوق المصبوب ببطء بمذيب

السبك المؤلف من مزيج من مواد الاستقرار مثل : نتروجليسرين ، ثاني نترات ثاني جليكول وكمية أخرى من الكارباميت (سينترااليت) والاستيرات .

إن تقديم المذيب بسرعة كبيرة يمكن أن يشوش ويضطرب القاع المعبأ من الحبيبات . يمكن إجراء الإملاء من الأعلى ، ومن الأسفل أو بشكل مشعاعي من الجوف (وذلك إن كان مثقباً) وبتقدم المذيب إلى الأمام فإنه يمسح الهواء الذي يخرج عبر فتحة أو مخرج (في الأسفل في الشكل 270) .



الشكل 270

يختم القالب المملوء والذي يكون أحياناً مكيف ضغطياً ويوضع في فرنسا في درجة حرارة معتدلة (وعادة تكون 60°م) كي يعالج لفترة زمنية تتراوح من 8 ساعات إلى عدة أيام .

إن عملية المعالجة تتألف من نشر المادة اللدنة في داخل المسحوق المصبوب مؤدياً بذلك إلى زيادة (تضخم) وإذابة جزئية للحبيبات وبهذا يتم اندماج الكل في

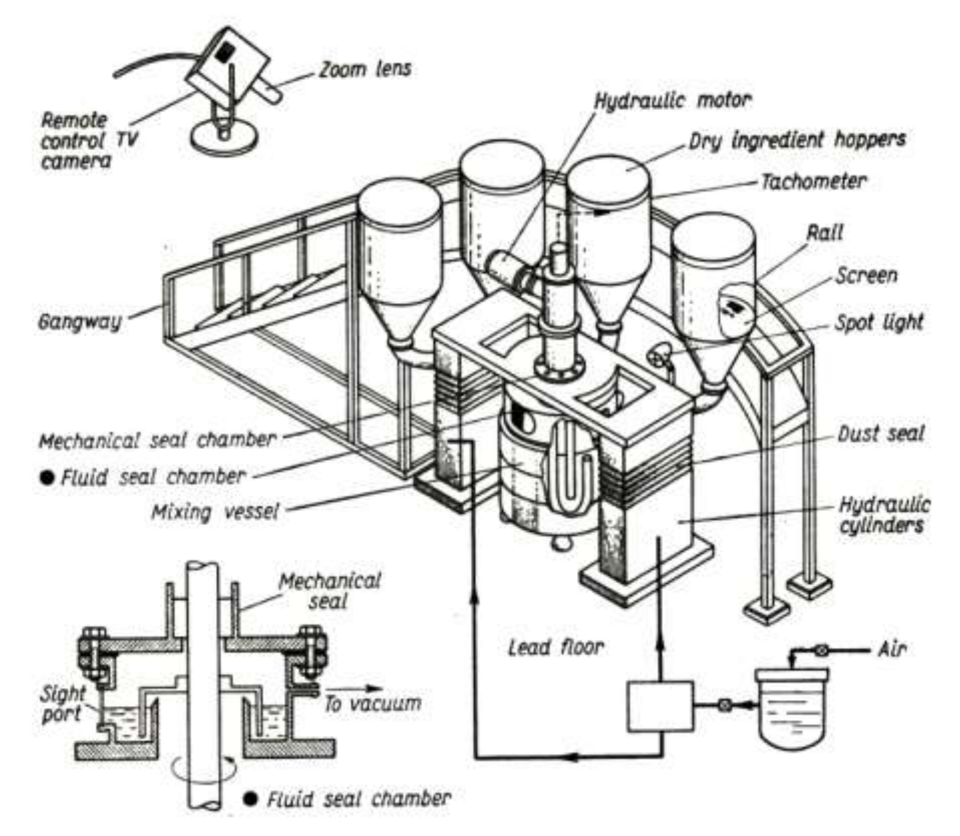
كتلة متجانسة بشكل معقول . ويجب تفحص هذا بواسطة اختبارات أشعة X قبل الإشعال والاحتراق .

والعملية تتميز بميزات عدة حيث يمكن القيام بعدة شحنات كبيرة بالاعتماد على هذه الطريقة إذ تم تحضير حبيبات تصل إلى وزن 4 طن بهذه الطريقة . أما ميزاتها الأساسية فإنها تتمثل في حقيقة أن العملية منخفضة التكاليف .

عملية معالجة الملاط :

إن الهدف الأساسي لهذه العملية هو تجنب ضرورة تحضير مسحوق مصبوب حيث يستخدم نتروالسيليلوز الحبيبي بدلاً من ذلك ، والصيغة (الشكل) الليفي يكون غير مقبولاً وذلك بسبب النسبة العالية للتضخم والإذابة التي تجعل الهلام متجانس بشكل غير كافي . وقد اقتراح استخدام حبيبات نترو السيليلوز الغروانية بشكل جزئي ذات الأحجام التي تتراوح من بضعة ميكرونات إلى جزء من الميللميتر . وأفضل الطرق المستخدمة كانت طريقة Hercules Powder Company التي طورتها لاحقاً . إن الفكرة الأساسية لسبك (صب) الملاط تتألف من تحضير الوقود الدفعي بعملية خلط واحدة وبسيطة . تصب المادة اللدنة في داخل حوض اللدنة في داخل الخلط وتضاف المكونات الصلبة بما في ذلك نتروالسيليلوز . يحرك المزيج لمدة بضعة دقائق (عادة لمدة 15 دقيقة) ويصب في داخل القالب أو علبة الصاروخ ويعالج .

يعطي الشكل 271 تمثيلاً بيانياً لأهم أجزاء الجهاز . عندما تعبأ القواديس وتشغل الخلاطات ، يخرج العمال المختصون خارج البناء ويشغل الجهاز بواسطة التحكم عن بعد . يمكن استخدام هذه الطريقة لتحضير شحنات من الوقود الدفعي من بيركلورات الأمونيوم ، RDX ، نتروجليسرين وثلاثي الأسيتين .



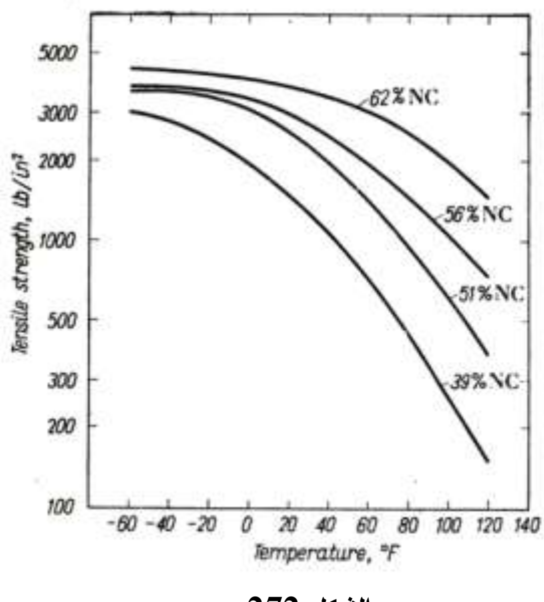
الشكل 271

الميزات الفيزيائية للوقود الدفعي المصبوب :

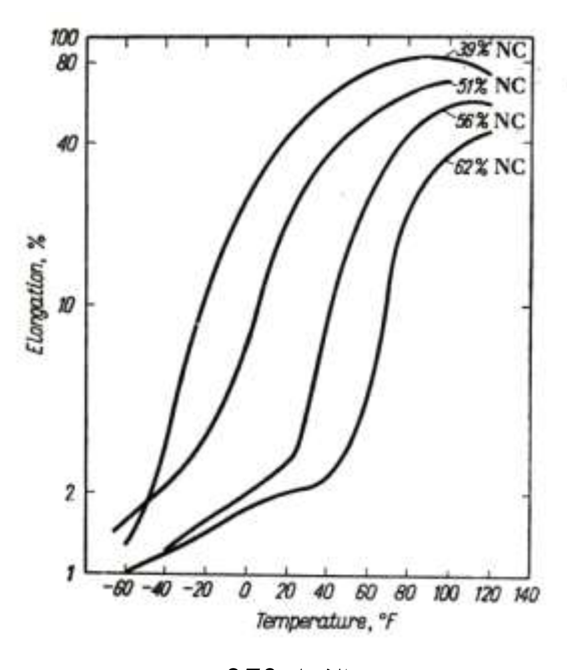
يعطي Steibexger عدداً من الرسوم البيانية التي توضح التغير في الميزات الميكانيكية مثل مقاومة ، الشد ، الاستطالة ، ومعامل المرونة مع محتوى من نتروالسيليلوز (الشكل 272 و 273 و 274) . ومن الواضح أن نتروالسيليلوز يفرض تأثيراً عظيماً على ميزات التركيب .

إن التبدلات في لزوجة نتروالسيليلوز لها تأثير لا يمكن تجاهله على الميزات الفيزيائية للوقود الدفعي وعلى العكس من ذلك فإن الترابط بشكل تصالبي لنتروالسيليلوز بواسطة إضافة إنهيدرات حمض بولي كربوكسيلك ، فإنه قد يعطي كل من ثاني إيزوسيانات أو الأملاح المعدنية تأثير عميق وذلك كما هو موضح في الشكل 275 .

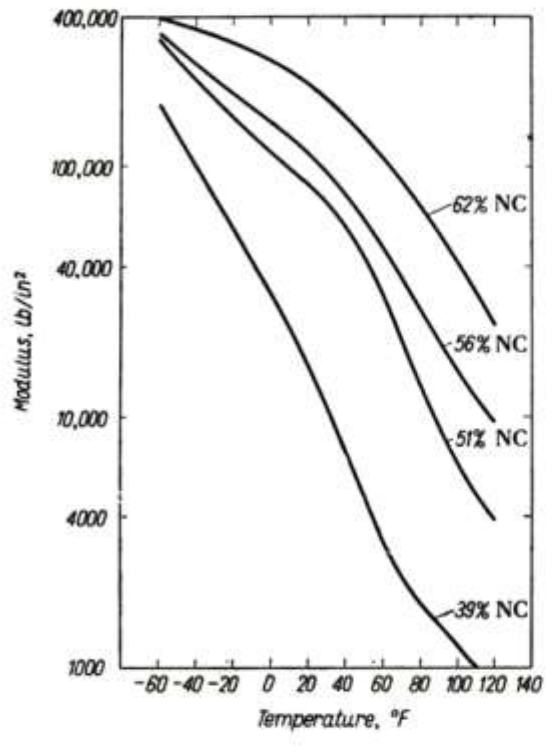
تنخفض الاستطالة بشكل ملحوظ وخاصة درجة الحرارة العالية .



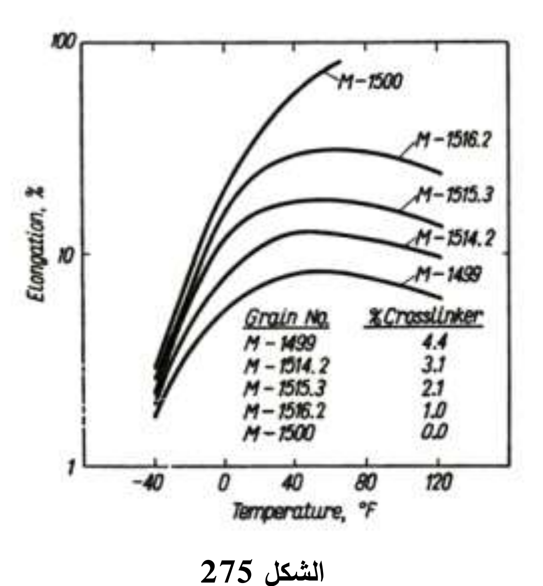
الشكل 272



الشكل 273



الشكل 274



الشكل 275

يزداد معامل المرونة بشكل متوافق بينما لا تتأثر المقاومة للشد . وقد يكون درجة منخفضة من الترابط التصالبي نافعاً كذلك قد يحدث انخفاض في التشوه أو التدفق في درجة حرارة عالية بينما لا تتغير الميزات في درجة الحرارة المنخفضة. وحسب رأي Boynton و Schowengardt فإن المقاومة العظمى للشد لشحنات الصواريخ ذات الأساس المضاعف يجب أن يكون 120ليبرة/إنش مربع وتحدث الاستطالة بمقدار 30 ٪ كما أن الوقود الدفعي الذي يعطي هذه الميزات يحتوي على عائق أقل من الحد الأعظمي الذي نفرضه عملية صب المسحوق ولكن يمكن تقديمه بواسطة عملية معالجة الملاط .

ويشير Grosse إلى أن المسحوق المطابق ذو الأساس المضاعف NG عند الاختبار الإستاتي يجب أن يعطي ضغطاً أعظمياً بمقدار 200 كغ / سم^2 . وعندما تزداد معدل الشحن والتحميل إلى 123 ثانية و 0.15 ثانية حتى يتكسر ويتصدع، فإن الضغط يكون 360 و 442 كغ / سم^2 .

الوقود الدفعي المصبوب الألماني من أجل الصواريخ :

يتألف هذا المسحوق أصلاً من :

TNT	50 – 52 ٪
نتروالسيليلوز	28 – 30 ٪
DG DN	17 – 18 ٪
(ثاني ايثيلين جليكول ثنائي نترات)	
سينترااليت	0.5 ٪
ثاني فينيل الأمين	0.5 ٪

وقد كان الوقود الدفعي على شكل أنبوب أو حبيبة مسطحة وللأخيرة قطر يصل إلى 50 سم وتكون بطول 100 سم . ولقد استخدم نترو السيليلوز المطحون بشكل ناعم ذو اللزوجة المنخفضة وقد كان يُشبع بـ DGDN تحت الماء بالطريقة العادية . وبعد إزالة الماء المصهور في طارد مركزي إلى حد رطوبة 18 – 22

٪، تحرك الخلطة لتتحول إلى TNT المصهور . يفرغ الحوض لتبخير الماء ولإنتاج حبيبات معالجة بالهلام بشكل متجانس ومتناسق .

ولهذه الأنواع من الوقود الدفعي فيزيائية ضعيفة تقدمها النسبة العالية من TNT فهي فصيغة جداً وغير ملائمة من أجل الصواريخ الراسخة الدوامية .

وقد استُخدم لاحقاً وقوداً دفعياً على شكل كتلة و ذو حواف ونتوء من أجل صواريخ Nebelwerfer من عيار 12 سم . وقد كان طولها 40 سم وقطرها 12.5 وتزن حوالي 6.5 كغ أما تركيبها فقد كان :

نترو السيليلوز	63 ٪
ثاني نترات ثاني إيثيلين جليكول	35 ٪
سينترالييت	0.5 ٪
الشمع	0.2 ٪
الغرافيت	1.2 ٪

إن مساوئ هذا المسحوق اللادخاني كوقود دفعي للصواريخ تتجلى في صعوبة تصنيع شحنات كبيرة جداً وتكاليف التشغيل التي أدت إلى البحث عن متفجرات تعتمد على مبدأ آخر ونعني به مبدأ المرونة مع حامل الأكسجين .

اعتبارات أمان وسلامة عامة في تصنيع المسحوق اللادخاني :

إن عوامل الأمان والسلامة في أثناء تصنيع المسحوق اللادخاني قد ذكرت سابقاً عند التحدث عن طرق التصنيع إلا أنه هناك بعض الاعتبارات الأمن والسلامة ويمكن تصنيعها في مجموعتين أساسيتين وذلك تبعاً لمصدر الخطر :

(1) استخدام المذيبات القابلة للاشتعال .

(2) حساسية نترو السيليلوز أو نتروجليسرين والأستيرات المماثلة للعوامل الحرارية والميكانيكية أو للتفريغ الكهربائي .

المذيبات :

حدثت العديد من الحوادث المجهولة السبب في مصانع مسحوق نترو السيليلوز التي تهتم بمعالجة الكحول وخاصة الايثر . وهكذا فإن فتح بسيط للصمام الذي يعلق الأنبوب الذي يحضر الايثر من الصهريج والموضوع على ارتفاع معين قد يؤدي بالايثر أن يشتعل .

والدراسات والأبحاث عن أصل هذه الظاهرة في بداية القرن العشرين أدت إلى خلاصة مفادها أن احتراق الايثر عندما اكُتسِبت الشحنة الستاتية بواسطة المذيب المتدفق على طول الأنبوب والتي تم تفريغها عند التماس مع الجسم المؤرض . إن العمل الاختباري الأول حول إنتاج شحنات ستاتية في السائل خلال تدفقه على طول الأنبوب المعزول ، قد تم في نهاية القرن الماضي ، وقد جمع Freytaالمعلومات والبيانات حول الموضوع الذي درسه العديد من العلماء ، إذ أن بعض الأرقام التي تشير للمذيبات المستخدمة في تصنيع المساحيق معطاة في الجدول 196 حسب رأي Dolezalk .

كذلك فإن التفريغ الكهربائي من مصادر أخرى يمكن أن يشعل المذيبات . والحوادث التالية قد جرت في مصنع كورديت : حيث أراد عامل يرتدي أحذية مطاطية أن ينظف يديه واللتين كانتا ملوثتين بعجينة المسحوق ، ففركهما ببعضهما البعض وأمسك بهما قادوس مملوء بالأسيتون ما هو ما يزال واقف على أرضية خرسانية . وما حدث هو شرارة بين الأيدي وسطح الأسيتون أشعل الأخير . في هذا المثال ، أصبح جسم العامل مشحوناً بالاحتكاك المتولد عن فرك يديه . وحسب رأي Freytay فإن هذا النوع من الاحتكاك قد يشحن الجسم البشري بطاقة كهربائية تصل إلى 10.000 – 14.000 فولط .

وبسبب هذه الحوادث فقد تم تأريض كل الصهاريج الحاوية على المذيبات وكذلك كل الأنابيب وهذا سوف يمنع حدوث حوادث أخرى . وهناك خطر آخر

يتوافق مع وجود المذيبات وقد ذكر سابقاً ، ونعني بها تعريض الخلطات ذات الأبخرة القابلة للاشتعال للهواء .

TABLE 196
POTENTIAL OF THE ELECTRIC CHARGE PRODUCED BY MOVING LIQUIDS ALONG METAL TUBES AT THE RATE OF 3 m/sec (DOLEZALEK [61])

Liquid	Metal	Potential (V)
Moist ether	Fe	3100
	Al	2500
	Cu	2000
	Brass	1200
	Pb	700
Dry ether	Fe	3100
	Al	2200
	Cu	3000
	Brass	1300
	Pb	2200

يمكن أن تنفجر هذه الخلطات بواسطة التفريغ الكهربي أو بواسطة شرارات ناتجة عن الأدوات الفولاذية ... الخ . وفي هذا السياق فإن البرونز هو الأكثر أماناً وسلامة لذا يجب استخدام معدات وأدوات برونزية كلما كان ذلك ممكناً . وقد أوصى ذات مرة باستخدام برونز بريلليوم ، إلا أن الميزات السامة للبيريلليوم تحد من استخدامه وتطبيقه . وقد درس عدد من العلماء الأوائل قابلية اشتعال الخلطات الغازية من أمثال : Davy و Bunsen وبشكل خاص المدرسة الفرنسية لأتباع Chatelier و M . Bertheot .

وقد أصبحت الأبحاث والدراسات عن حدود قابلية الاشتعال والانتشار التلقائي للهب عبر وسط انفجاري غازي واحداً من أهم مواضيع البحث التي قامت حول اشتعال الخلطات الغازية ، وقد جمعت النتائج الأولى المستحصل عليها في دراسات Bone و Townend .

TABLE 197

Vapour	Limits of propagation of flame in air	
	Upward (%)	Downward (%)
Methyl alcohol	7.05–36.5	7.45–26.5
Ethyl alcohol	3.56–18.0	3.75–11.5
Ethyl ether	1.71–48.0	1.85–6.40
Acetone	2.89–12.95	2.93–8.60
Benzene	1.41–7.45	1.46–5.55

إلا أن أبحاث ودراسات White كانت هامة بشكل خاص إذ وجد بعد القيام بهذه التجارب الكلاسيكية ، كما ظهرت العديد من الدراسات الهامة التي تهتم بانفجارات الخلطات الغازية إلا أنها لم تضيف الكثير لمعلوماتنا حول هذه الانفجارات الغازية .

TABLE 198

LIMITS OF VAPOUR–AIR MIXTURE INFLAMMABILITY [66]

Vapour	Limits of inflammability	
	Lower (%)	Upper (%)
Methyl alcohol	6.72	36.50
Ethyl alcohol	3.28	18.95
Amyl alcohol	1.19	–
Isoamyl alcohol	1.20	–
Diethyl ether	1.85	36.50
Acetone	2.55	12.80
Ethyl acetate	2.18	11.40

كما جمعت البيانات والمعطيات الحديثة من قبل Lewis و VonElbe في الجدول 198 . على الرغم من ذلك فقد تأكد الآن أنه في الصهاريج الكبيرة والمقصورات الكبيرة تكون حدود الانفجارات الغازية أوسع مما هي عليه في الأنابيب الضيقة نسبياً .

حبيبات المسحوق :

إن حبيبات المسحوق تكون حساسة للارتطام والاحتكاك ويكون هذا بسبب حساسية المكونات الرئيسية ونقصد بها نترو السيليلوز ونتروجليسرين . وقد درست حساسية هذه المركبات سابقاً ، إلا أنه يجب الأخذ بعين الاعتبار أن الحساسية للارتطام والاحتكاك تزداد مع زيادة درجة الحرارة . وبالتالي فإن أي تعامل مع المسحوق الدافئ (مباشرة بعد التجفيف) يجب أن نتجنبه . وهناك خطر آخر تسببه السهولة التي يمكن بها شحن المسحوق بالكهرباء الستاتيكية (وخاصة المسحوق الدافئ) ، ويمكن أن يتم ذلك بواسطة احتكاك الهواء الدافئ الذي يمر عبر طبقة حبيبات المسحوق أثناء التجفيف . كذلك يمكن إنتاجه في أثناء الخلط والغربلة وفي أسطوانات الصقل ، كما يجب اعتبار العملية الأخيرة خطرة بشكل خاص وذلك بسبب القدرة الكامنة العالية للشحنة الكهربائية التي يمكن إنجازها تحت تأثير الاحتكاك المطوّل في درجات الحرارة العالية .

وحسب أدبيات المتفجرات يمكن شحن سِلُيولُويدْ (الذي يمتلك ميزة مشابهة لمسحوق نترو السيليلوز) إلى قيمة 40.000 فولط بواسطة الاحتكاك البسيط .

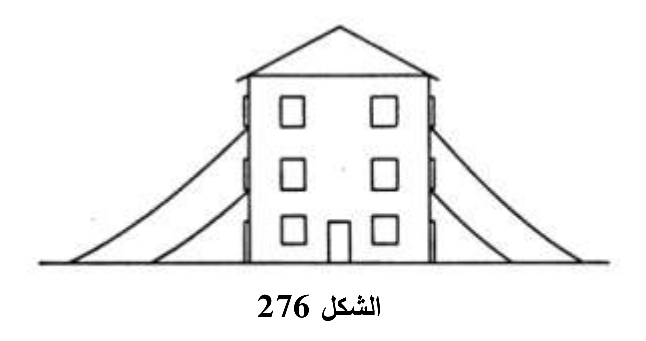
لذا يجب تأريض آلات تصنيع المسحوق بشكل حذر وحريص .

الأبنية ومخططاتها :

في أثناء تصنيع المسحوق اللادخاني يكمن الخطر الأولي ليس في الانفجار بل في اضطرام النار . ولهذا السبب فإن الأبنية يكون لها عادة جدران ذات ثخانة قياسية باستثناء التي تتراكم فيها كمية كبيرة من المسحوق . وفي أبنية التجفيف على سبيل المثال التي توجد فيها خطر حدوث الانفجارات لمزيج من أبخرة المذيب مع الهواء فهي ذات تركيب وإنشاء مماثل .

وكل الأبنية تكون عادة مؤلفة من طابق واحد على الرغم من أن بعض المنشآت تتطلب تصميماً بعدة طوابق . تزود هذه الأبنية بممرات للطوارئ (الشكل 276) من أجل الخروج السريع من الطوابق العلوية . وفي بعض البلدان،

من أجل السماح بالهروب السريع للعمال في حالة نشوب حريق ، فقد أوصت التنظيمات والقوانين بأنه يجب ألا يبعد أي حزء من البناء أكثر من 4.5 م عن الباب .



الشكل 276



الشكل 277

وكما في كل المصانع أو المختبرات حيث حدوث الانفجارات أمر وارد ، فإن الأبواب تبقى مفتوحة إلى الخارج , والأحواض الإسمنتية المملوءة بالماء توضع

بالقرب من الأبنية ، حيث يسخن الماء في الشتاء ، فإذا حدث واشتعلت ملابس العامل فإنه يلقي بنفسه مباشرة في واحد من الأحواض . ويجب تغيير الماء من حين لآخر بحيث يبقى نظيفاً لمنع حدوث التهاب للحروق . أما بالنسبة للمنشآت والمعدات الكهربائية فيجب ختمها وسدها بشكل محكم ويجب ألا تكون مولدة للشرارة . والمحركات الكهربائية يجب ألا تركب في الأماكن التي يُصنّع فيها المسحوق ، كما أن المسافة بين الأبنية يجب أن تكون كبيرة بشكل كافي لمنع انتقال الحريق من بناء لآخر ، والمخطط البنائي المماثل لمصنع المسحوق معطى في الشكل 277 .